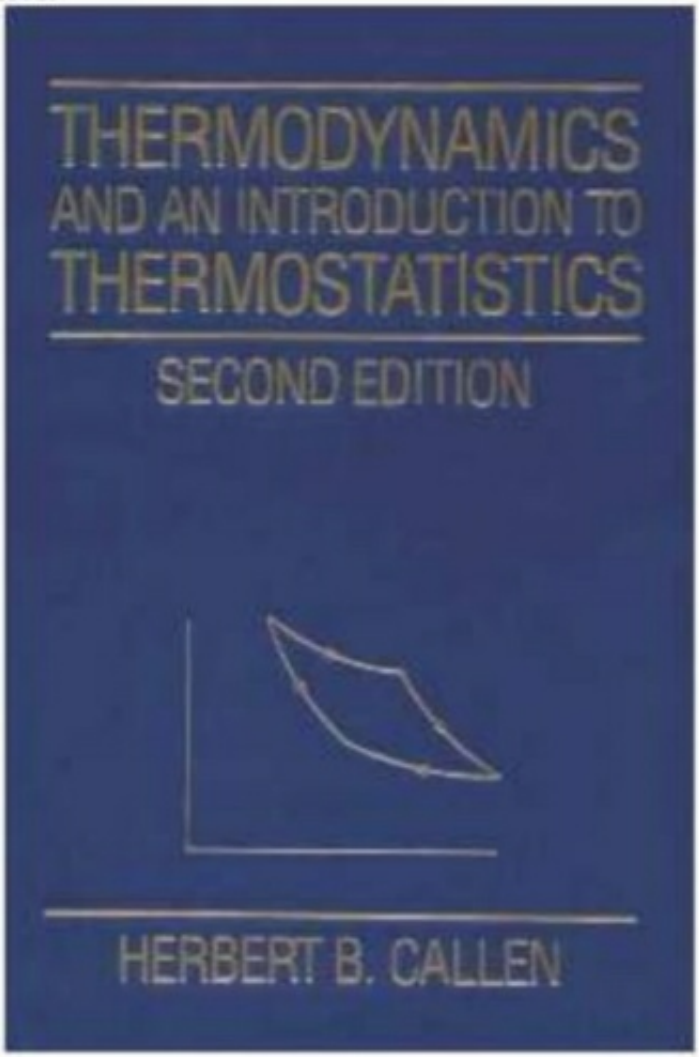
Solutions Manuals

THERMODYNAMICS AND AN INTRODUCTION TO THERMOSTATISTICS

2ND EDITION

Herbert B. Callen



2 Version For Solution Manual of Callen Thermodynamics And An introduction to Thermostatistics

By Sajjad Hashempour
Tehran University

Version 1.....page: 2
Version 2 .....page:177

This Pdf in Portuguese Language But it is Easy to Understand Problems and that is a brief of book....

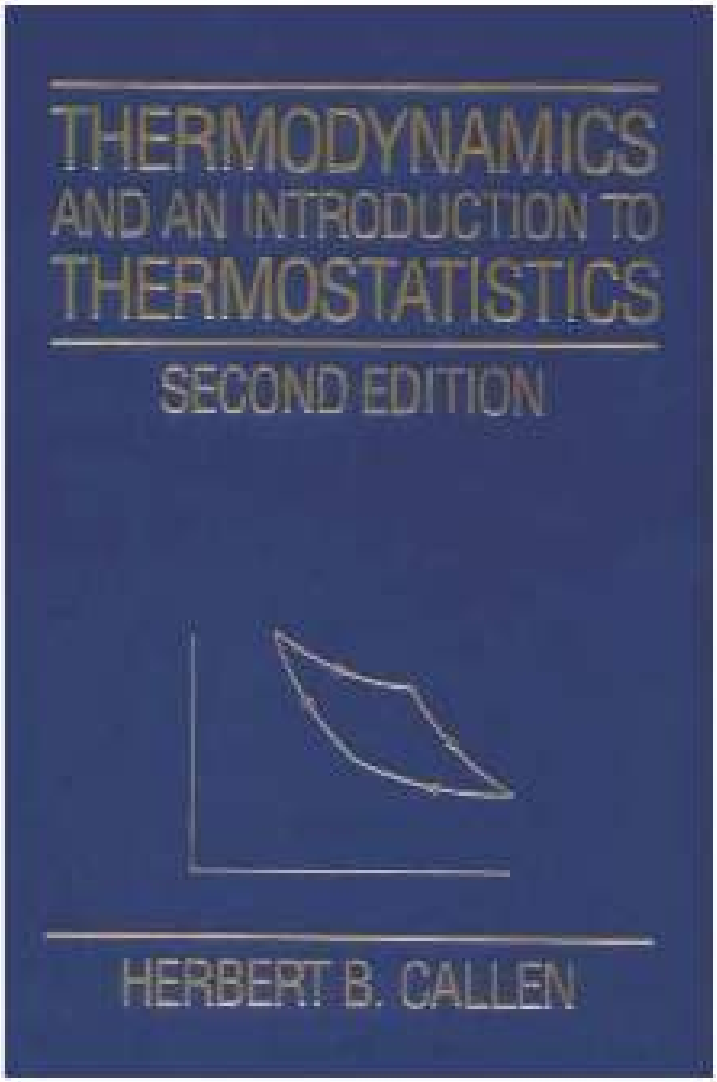
My Email:
sajjadhashempour@gmail.com

Solutions Manuals

THERMODYNAMICS AND AN INTRODUCTION TO THERMOSTATISTICS

2ND EDITION

Herbert B. Callen



In the name of Allah the Beneficent the Merciful

Solution of Callen Thermodynamics
2nd edition

Collected by

Sajjad Hashempour

Student of Shiraz technology Uni

In feb 2012

This pdf is in spanish language

but it is easy to understand problems and that is a brief of book

Email: s872475@gmail.com

Created with Print2PDF. To remove this line, buy a license at: http://www.software602.com/

Content

Excersice of ch 1 6

Excersice of ch 2 22

Excersice of ch 3 50

Excersice of ch 4 84

Excersice of ch 5 108

Excersice of ch 6 .....no solve

Excersice of ch 7 127

Excersice of ch 8 .....no solve

Excersice of ch 9 .....no solve

Created with Print2PDF. To remove this line, buy a license at: http://www.software602.com/

Contents

Introduction **ix**

1 O Problema e os postulados **1**
1.1 Segunda Aula: 19/03/2008 1
1.1.1 Definição Quantitativa de Calor: 1
1.1.2 Medida da energia: 3
1.1.3 O problema básico da termodinâmica: 4
1.1.4 A entropia e os postulados de maximização: 4
1.2 Exercícios do Capítulo: 6

2 As Condições do Equilíbrio **15**
2.1 Terceira Aula: 24/03/2008 15
2.1.1 Parâmetros Intensivos: 15
2.1.2 Equações de Estado: 16
2.1.3 Parâmetros Entrópicos Intensivos: 17
2.1.4 Equilíbrio Térmico e Conceito Intuitivo de Temperatura: 17
2.1.5 Unidades de temperatura: 18
2.2 Quarta aula: 26/03/2008 19
2.2.1 Equilíbrio Mecânico: 19
2.2.2 Equilíbrio com relação ao fluxo de matéria: 20
2.3 Exercícios do Capítulo: 22

3 Relações Formais e Sistemas Exemplares **37**
3.1 Quinta Aula: (02/04/2008) 37
3.1.1 A equação de Euler: 37
3.1.2 A relação de Gibbs-Duhem: 38
3.1.3 Sumário da Estrutura Formal: 39
3.1.4 O Gás Simples Ideal: 41
3.2 Sexta Aula: (07/04/2008) 43
3.2.1 O fluido ideal de Van der Waals: 43
3.2.2 Radiação Eletromagnética: 45
3.2.3 A barra de borracha: 46
3.2.4 Sistemas Magnéticos: 47
3.2.5 Segundas derivadas e propriedades materiais: 48

3.3 Exercícios do Capítulo: 50

4 Processos Reversíveis e o Teor. do Trab. Máx. 75
4.1 Sétima Aula (16/04/2008): 75
4.1.1 Processos possíveis e processos impossíveis: 75
4.1.2 Processos quase-estáticos e reversíveis: 76
4.1.3 Tempos de relaxação e irreversibilidade: 78
4.1.4 Fluxo de calor: sistemas acoplados e reversão de processos: 79
4.2 Oitava Aula: (23/04/2008): 80
4.2.1 O teorema do trabalho máximo: 80
4.2.2 Coeficientes de máquina, refrigerador e bombeador de calor: 81
4.2.3 O ciclo de Carnot: 83
4.3 Exercícios do capítulo: 84

5 Formulações alternativas 99
5.1 Nona Aula (30/04/2008): 99
5.1.1 O Princípio de mínima energia: 99
5.1.2 Transformações de Legendre: 104
5.2 Décima Aula (05/05/2008): 107
5.2.1 Os Potenciais Termodinâmicos: 107
5.3 Exercícios do Capítulo: 108

6 Princípios Extremos Transformados: 117
6.1 Décima Primeira Aula (07/05/2008): 117
6.1.1 Os princípios de minimização para os potenciais: 117
6.1.2 O Potencial de Helmholtz: 120
6.1.3 A Entalpia: 121
6.1.4 O Potencial de Gibbs: 121

7 As Relações de Maxwell: 123
7.1 Décima Terceira Aula (09/06/2008): 123
7.1.1 As Relações de Maxwell: 123
7.1.2 Diagrama Termodinâmico: 125
7.2 Exercícios do capítulo: 128

8 Estabilidade de Sistemas Termodinâmicos: 137
8.1 Décima Quarta Aula (18/06/2008): 137
8.1.1 Estabilidade intrínseca de sistemas termodinâmicos: . . . 137
8.1.2 Condições de estabilidade para potenciais termodinâmicos: 141
8.1.3 Conseqüências físicas da estabilidade: 143
8.1.4 O princípio de Le Chatelier: 144
8.1.5 O princípio de Le Chatelier-Braun: 144

9 Transições de Fase de Primeira Ordem: 147
9.1 Décima Quinta Aula (23/06/2008): 147
9.1.1 Sistemas de uma componente: 147
9.1.2 A descontinuidade na entropia: 151
9.1.3 A declividade das curvas de coexistência: 152
9.2 Décima Sexta Aula (25/06/2008): 153
9.2.1 Isotermas instáveis e transições de primeira ordem: 153

Preface

Introduction

Chapter 1

O Problema e os postulados

1.1 Segunda Aula: 19/03/2008

1.1.1 Definição Quantitativa de Calor:

Desejamos agora introduzir uma definição quantitativa de calor, assim como estabelecer suas unidades. Para tanto, intuitivamente, podemos dizer que o calor (produzido ou absorvido) por um sistema termodinamicamente simples é, sem que varie o número de moles, todo tipo de energia que não pode ser escrita em termos do trabalho *mecânico* realizado pelo sistema ou sobre o sistema. Assim, temos

$$đQ = dU - đW_M. \tag{1.1}$$

Vale ressaltar, entretanto, dois pontos:

- Esta expressão vale para diferenciais não-exatas para o calor e para o trabalho (Q e W_M). Entretanto, a energia é uma diferencial exata. Isto implica que os valores de variação de Q e W_M são dependentes do processo particular que se está considerando, enquanto que o valor de variação da energia interna U é independente das particularidades do processo.

- Note que esta expressão deve valer apenas para situações em que não haja variação do número de moles. Para os casos em que haja uma tal variação, deveremos incluir um outro termo na equação.

O trabalho mecânico pode ser escrito, como de costume, na forma $\tau = fdx$, onde f é a força e x é o deslocamento. Entretanto, como já afirmamos, força e deslocamento *não são* variáveis termodinâmicas. Podemos passar para as variáveis termodinâmicas escrevendo

$$\tau = -\frac{f}{A}\left(Adx\right),$$

onde A é a área da seção reta que se aplique ao problema particular. Nesse caso, tomando a pressão P como f/A e o volume como $dV = Adx$, temos que

$$\tau = -PdV. \tag{1.2}$$

O sinal negativo deve ser colocado porque estamos assumindo que um trabalho feito *sobre* o sistema irá aumentar sua energia (se tudo acontecer sem perda de calor). De fato, pela expressão (1.1), teremos

$$dU = dW_M$$

(na ausência de variação no calor tanto a energia interna como o trabalho são diferenciais exatas). Ora, se diminuímos o volume de um certo sistema termodinâmico ($dV < 0$), então estamos agindo sobre o sistema e, assim, aumentando sua energia, de modo que devemos ter, neste caso,

$$dU = -PdV$$

para que o valor negativo de dV implique em um aumento de energia interna.

É importante ressaltar que a expressão (1.2) para o trabalho mecânico só vale para variações *quase-estáticas* no sistema.

Pela expressão (1.1) acima fica claro que o calor e a energia têm a mesma unidade, que pode ser *erg* no sistema cgs, ou *Joule*, no sistema MKS ($1J = 10^7 ergs$). A caloria também é usada e temos que $1cal = 4.1858J$.

Example 1 *1. (a) O exemplo apresenta uma curva que vale quando não há calor envolvido (chamada de* adiabat*), dada por*

$$P^3V^5 = const.$$

Através desta expressão, considerando que o sistema percorreu esta curva, temos que

$$P_A^3V_A^5 = P^3V^5,$$

em qualquer ponto da curva. Assim, podemos escrever

$$P = P_A\left(\frac{V_A}{V}\right)^{5/3}.$$

Como na curva adiabat não há alteração no calor, temos que a variação da energia é simplesmente

$$U_B - U_A = -\int_B^A PdV = -112.5J,$$

como mostrado no livro.

2. *Com a introdução do sistema mecânico que irá transformar energia mecânica em calor segundo a expressão*

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2}{3}\frac{\omega}{V}\tau,$$

onde τ é o torque, temos que

$$dP = \frac{2}{3}\omega\tau dt = \frac{2}{3}\frac{d\theta}{dt}dt\frac{\tau}{V} = \frac{2}{3}\tau d\theta\frac{1}{V} = \frac{2}{3}\frac{dU}{V},$$

de modo que

$$dU = \frac{3}{2}VdP.$$

Agora, sabemos que $dU \geq 0$, visto que τ e $d\theta$ têm o mesmo sinal. Assim, como V é sempre positivo, temos que $dP \geq 0$, indicando que o processo só pode se dar na direção de aumento da pressão. Para a situação particular em que o processo é realizado entre os pontos A e C (volume constante!), temos que (por integração direta)

$$U_A - U_C = \frac{3}{2}V_A\left(P_A - P_C\right) = 145.3J$$

e, da mesma forma,

$$U_D - U_B = \frac{3}{2}V_B\left(P_D - P_B\right) = 1162.5J$$

3. *Fica claro, portanto, que podemos conectar dois pontos quaisquer no plano PV mostrado no livro bastando escolher uma curva isocórica (mesmo volume) e outra curva pelo adiabat ($Q = 0$). Tais curvas vão se encontrar em algum ponto e prover um caminho termodinâmico para os dois estados (inicial e final). Por exemplo, para irmos do ponto A ao ponto D podemos usar, pelo processo adiabático, $U_B - U_A = -112.5J$ e, pelo processo isocórico, $U_D - U_B = 1162.5J$, como calculado previamente. Assim, temos $U_D - U_A = 1050J$, etc.*

4. *No processo $A \rightarrow D$ devemos ter produção de calor (não é uma curva adiabat). Mas temos o valor de $U_D - U_A$, dado acima, bem como temos o valor do trabalho W_{AD} ($= W_{ADB}$, visto que a parte DB não contribui devido ao volume constante). Assim,*

$$U_D - U_A = W_{AD} + Q_{AD}$$

e, portanto, $Q_{AD} = 1750J$, como no livro.

1.1.2 Medida da energia:

O problema anterior nos capacita dizer que podemos sempre controlar e medir a energia interna de um sistema termodinâmico.

De fato, podemos controlar na medida em que sabemos existirem paredes que são impermeáveis à troca de calor (paredes *adiabáticas*), assim como aquelas que não são impermeáveis (paredes *diatérmicas*). Também sabemos existirem pareces que não permitem troca de calor nem trabalho (chamadas paredes restritivas à energia). Assim, controlando o uso destas paredes, podemos sempre controlar o fluxo de energia que entra ou sai de um sistema termodinâmico.

Um sistema termodinâmico que, além de paredes restritivas com relação à energia, também é composto por paredes restritivas à troca de número de moles é dito *termodinamicamente fechado*.

Entretanto, queremos também saber *medir* a energia. Ora, o exemplo feito na seção anterior indica como isso pode ser feito: basta que atrelemos nosso sistema a um sistema mecânico particular cuja energia sejamos capazes de medir. Assim, a variação de energia do sistema termodinâmico implicará na variação de energia do sistema mecânico, que mediremos. É interessante ressaltar, como visto no exemplo anterior em que alterações só poderiam ser feitas na 'direção' $dP \geq 0$, que em geral as alterações termodinâmicas feitas por elementos externos só podem se dar em um sentido (mostrando o caráter *irreversível* de muitos fenômenos termodinâmicos).

1.1.3 O problema básico da termodinâmica:

Em termodinâmica, estamos interessados em saber qual o estado de equilíbrio que eventualmente resulta da retirada de certos vínculos internos a um sistema composto fechado.

Clarificando: considere que temos *dois* sistemas termodinâmicos 'em contato' (mas não necessariamente trocando energia, calor, trabalho, etc... isso irá depender dos vínculos — paredes — que compõem o sistema). Tais sistemas estão em equlíbrio na situação inicial. Entretanto, se retirarmos certos vínculos (eliminarmos uma parede, tornarmos uma parede permissiva à troca de calor, etc.) o sistema irá procurar uma outra configuração na qual estará novamente em equilíbrio. Esse novo estado (situação) é que queremos conhecer.

1.1.4 A entropia e os postulados de maximização:

Axiom 2 *Do que foi dito anteriormente, podemos* supor *a existência de uma função, que chamaremos de* entropia *e que depende apenas das variáveis termodinâmicas* extensivas *do problema ($S = S(U, V, N)$) cujo máximo fornece a configuração de equilíbrio do sistema termodinâmico sob análise.*

Essa suposição segue de perto a idéia cara à mecânica (à física em geral), de que princípios de maxi-minimização de certas funções (em geral a energia - minimização), implicam no conhecimento completo do sistema físico em questão. Assim, devemos ter

$$S = S\left(U, V, N_1, ..., N_r\right) \tag{1.3}$$

Assim, em uma dada situação X, em que certos vínculos $v_A, v_B, ...$ estão ativos, temos uma entropia S_X que é máxima em termos das variáveis

U_X, V_X, N_X (ou seja, se mudarmos o valor de uma destas variáveis (ou várias), a entropia passa a ter um valor *menor*). Se modificamos os vínculos para v'_A, v'_B,.. as variáveis U_X, V_X, N_X têm que mudar de valor de modo a manter a função S **para estes vínculos** como ainda sendo um máximo. Assim, vale notar, que a função S é um máximo em termos dos parâmetros extensivos termodinâmicos *para cada configuração dos vínculos.*

O axioma anterior pode parecer bastante evidente, mas está longe de sê-lo. De fato, em mecânica, é a função energia cuja minimização implica na obtenção dos resultados relevantes para a situação física sob consideração. Por que, então, não se começa aqui considerando que é essa energia a função procurada cuja minimização dará os resultados pertinentes? Simplesmente porque isso não daria certo! Se fizermos isso, estaremos escrevendo algo como

$$U = U\left(V, \{N_i\}\right),$$

e não teremos introduzido, em momento algum, uma **nova** função S, que estamos chamando de entropia e que, como veremos, está vinculada diretamente com a noção de calor. Não sairíamos, em outras palavras, do campo da mecânica tradicional[1].

Axiom 3 *Também impomos que a entropia deva ser aditiva sobre os subsistemas constituintes do sistema composto além de ser uma função monotonicamente crescente da energia, contínua e diferenciável. Isto implica, imediatamente, que devemos ter*

$$S\left(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, ..., \lambda N_r\right) = \lambda S\left(U, V, N_1, ..., N_r\right),$$

ou seja, a entropia é uma função harmônica de primeira ordem com relação aos parâmetros extensivos.

Proof. De fato, para vermos isso basta que consideremos a situação em que temos λ sistemas idênticos separados. Cada um tem uma entropia $S\left(U, V, \{N_i\}\right)$ idêntica à dos demais. Ao colocarmos estes sistemas em contato, o sistema composto irá ter uma entropia $\lambda S\left(U, V, \{N_i\}\right)$, em função da propriedade de aditividade. Entretanto, devemos nos lembrar que os parâmetros $U, V, \{N_i\}$ são também extensivos. Assim, o sistema composto deverá igualmente ter uma entropia $S\left(\lambda U, \lambda V, \{\lambda N_i\}\right)$. Assim, temos que $S\left(\lambda U, \lambda V, \{\lambda N_i\}\right) = \lambda S\left(U, V, \{N_i\}\right)$. ■

Ao invés de escrevermos a entropia em termos da energia, volume e número de moles, podemos inverter a expressão e escrever a energia em termos da entropia, do volume e do número de moles. Temos então

$$U = U\left(S, V, N_1, ..., N_r\right) \tag{1.4}$$

[1] Há que se lembrar que a colocação de uma teoria física sob a forma de postulados (axiomas) é algo que se faz *posteriormente* à elaboração da teoria por meios muito mais tortuosos (ou assistemáticos). Assim, os postulados são já elaborados sabendo-se que serão suficientes para o desenvolvimento de todos os resultados desejados. É um processo de organização da teoria, muito mais do que um processo de descoberta.

e, se impomos que a entropia deve ser uma função monotonicamente crescente da energia, além de contínua e diferenciável, devemos ter

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_1,..,N_r} > 0. \tag{1.5}$$

A inversão da expressão (1.3) para a obtenção da expressão (1.4) é particularmente interessante, pois implica dizer que a maximização da entropia corresponde a uma minimização da energia, que é, usualmente, como os princípios de minimização são introduzidos em física.

Axiom 4 *O último postulado diz apenas que a entropia de qualquer sistema se anula para um estado no qual tenhamos*

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_1,..,N_r} = 0,$$

ou seja, no estado para o qual a temperatura é zero.

É importantíssimo salientar que a função $S\left(U,V,\{N_i\}\right)$ ou, igualmente, a função $U\left(S,V,\{N_i\}\right)$, fornecem *todas* as informações termodinâmicas relevantes para o sistema sob consideração.

1.2 Exercícios do Capítulo:

Exercise 5 ***(1.8-1)*** *Considere a figura abaixo. Nela apresentamos o diagrama P-V do exemplo com o novo ponto para o qual queremos calcular a energia do sistema.*

O ponto está sobre uma isocórica (mesmo volume) que parte do ponto D. Sabemos como calcular a energia sobre uma isocórica usando a relação

$$dU = \frac{3}{2}V\,dP,$$

obtida da expressão mecânica

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2}{3}\frac{\omega}{V}\tau.$$

Assim, temos que

$$U_D - U_E = \frac{3}{2}V\left(P_D - P_E\right)$$

e assim, usando o valor que já temos para $U_D = 1050J$ *(ver exemplo), ficamos com*

$$U_E = 1050 - \frac{3}{2}8 \times 10^{-3}\left(10^5 - 0.5 \times 10^5\right) = 450J.$$

Exercise 6 ***(1.8-2)*** *Para calcular o calor transferido ao sistema no processo no qual ele vai (por uma linha reta) do estado A ao estado E, temos que inicialmente identificar que tipo de relação a referida linha reta implica entre a pressão e o volume. Um ponto nesta linha reta é tal que*

$$\frac{(P - P_A)}{(V - V_A)} = \frac{10^5 - 10^5/32}{10^{-3} - 8 \times 10^{-3}} = -13839285.71,$$

ou seja

$$P = 10^5 - 1.3839285 \times 10^7\left(V - 10^{-3}\right).$$

O trabalho realizado, portanto, para se ir do estado A ao estado E fica

$$W_{AE} = -\int_{V_A}^{V_E}\left[10^5 - 1.3839285 \times 10^7\left(V - 10^{-3}\right)\right]dV = 360.9375$$

A variação de energia foi (estamos supondo $U_A = 0$*, como no exemplo)*

$$U_E - U_A = 450J$$

Agora

$$U_E - U_A = W_{AE} + Q_{AE}$$

e, portanto,

$$450 = -360.9375 + Q_{AE}$$

ou

$$Q_{AE} = 89.0625.$$

Exercise 7 ***(1.8-3)*** *O processo agora refere-se à figura mostrada no texto, para a qual tem-se que*

$$U = 2.5PV + const.$$

com os valores do ponto A dados por $P_A = 0.2MPa$ *e* $V = 0.01m^3$*. Deseja-se os valores de* Q *e* W *para cada um dos processos ali apresentados. (a) Inicialmente, tomemos o caminho (processo)* $A \rightarrow B$*; A energia em A é dada por*

$$U_A = 2.5 \times 0.2\left(10^6\right) \times 0.01 = 5000J + const.$$

e a energia em B é dada por

$$U_B = 2.5 \times 0.2 \left(10^6\right) \times 0.03 = 15000J + const.$$

de modo que a diferença de energia (a constante desaparece)

$$U_{AB} = U_B - U_A = 10000J.$$

O trabalho realizado nesse trajeto é

$$W_{AB} = -P_A \left(V_B - V_A\right) = -0.2 \left(10^6\right) \times 0.02 = -4000J$$

de modo que o calor associado a este processo fica

$$Q_{AB} = U_{AB} - W_{AB} = 14000J.$$

(b)Para o trajeto $B \to C$, temos $U_C = 2.5 \times 0.5 \left(10^6\right) \times 0.01 + const. = 12500J + const.$. O trabalho realizado para se ir $B \to C$ é dado por (após o cálculo da equação da reta PV)

$$W_{BC} = -\int_{V_B}^{V_C} \left[0.5 \times 10^6 - 1.5 \times 10^7 \left(V - 0.01\right)\right] dV = 7000J.$$

Assim, a quantidade de calor envolvida no processo é dada por

$$Q_{BC} = \left(U_C - U_B\right) - W_{BC} = (12500 - 15000) - 7000 = -9500J.$$

*[*as outras possibilidades devem ser feitas pelos leitores*].*

Exercise 8 ***(1.8-4)*** *Temos que vale a relação*

$$U = \frac{5}{2} PV + const.$$

o que significa que devemos ter

$$dU = \frac{5}{2} \left(PdV + VdP\right);$$

ora, também devemos ter, sobre uma curva adiabática, a relação

$$dU = -PdV,$$

de modo que

$$-PdV = \frac{5}{2} \left(PdV + VdP\right)$$

ou ainda

$$-7\frac{dV}{V} = 5\frac{dP}{P}$$

de modo que

$$-7 \ln V/V_0 = 5 \ln P/P_0$$

ou

$$\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-7} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{5}$$

ou ainda

$$P^5V^7 = P_0^5V_0^7 = const.$$

Exercise 9 ***(1.8-5)*** *Temos que*

$$U = AP^2V.$$

De modo similar ao problema anterior, sabemos que

$$dU = 2AVPdP + AP^2dV = -PdV$$

de modo que

$$2AVdP = -\left(1 + AP\right)dV$$

implicando que

$$\frac{2AdP}{1 + AP} = -\frac{dV}{V}$$

e assim

$$\ln\left(\frac{1 + AP}{1 + AP_0}\right)^2 = -\ln\frac{V}{V_0}$$

ou

$$\left(1 + AP\right)^2 V = \left(1 + AP_0\right)^2 V_0 = const.$$

Exercise 10 ***(1.8-6)*** *Temos que, a volume constante, a transferência de calor é dada por*

$$Q' = A\left(P' - P_0\right).$$

Também sabemos que a curva adiabática do sistema é dada por

$$PV^\gamma = const.$$

Para encontrar $U\left(P, V\right)$ devemos nos lembrar que qualquer ponto no espaço PV pode ser alcançado através de uma curva adiabática e uma curva isocórica. Considere a figura abaixo, na qual indicamos o processo envolvido. Na primeira parte, o sistema realiza o processo $(V_0, P_0) \to (V, P)$ (onde não há realização de trabalho —caráter isocórico—e a variação de energia pode ser escrita como

$$U' - U_0 = A\left(P' - P_0\right). \tag{1.6}$$

No processo tomado sobre a curva adiabática, temos

$$U - U' = -\int PdV = -P_0V_0^\gamma \int V^{-\gamma}dV = -P_0V_0^\gamma \left.\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma}\right|_{V_0}^{V}$$

(note que a integração é feita do valor do volume do estado inicial V_0 até o valor do volume final V, visto que o outro processo se dá por uma ***isocórica*** *— e, portanto, o volume não pode mudar nesse outro caminho. A energia final é U, mas a inicial é U', o que fica claro pela figura anterior). Temos, portanto, que*

$$U - U' = \frac{P_0V_0^\gamma}{\gamma - 1}\left[V^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma}\right] = \frac{PV^\gamma}{\gamma - 1}\left[V^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma}\right],$$

onde substituimos $P_0V_0^\gamma$ por PV^γ por razões óbvias. Ficamos, então com

$$U - U' = \frac{PV}{\gamma - 1}\left(1 - r^{\gamma-1}\right),$$

onde $r = V/V_0$. Note ainda que na expressão (1.6) temos que vale a relação

$$PV^\gamma = P'V_0^\gamma$$

uma vez que os pontos estão sobre a curva adiabática. Assim,

$$P' = r^\gamma P$$

e o resultado fica, somando-se os dois termos,

$$U - U_0 = A\left(r^\gamma P - P_0\right) + \left[PV/\left(\gamma - 1\right)\right]\left(1 - r^{\gamma-1}\right).$$

Exercise 11 ***(1.8-7)*** *Temos dois moles de um sistema de uma única componente que tem uma dependência da energia interna na pressão e no volume dados por*

$$U = APV^2$$

*(que vale para **2 moles**) e queremos saber como deve ser a dependência completa da energia em termos do volume e do número de moles. Devemos nos lembrar que tanto a energia como o volume e o número de moles são variáveis **extensivas** do problema termodinâmico. Assim, sabemos que se 'agrupamos' λ sistemas, então passamos de $(U, V, N) \to (\lambda U, \lambda V, \lambda N)$. Temos que*

$$U = APV^2 f(N),$$

onde f é a função a ser determinada. Façamos a passagem $(U, V, N) \to (\lambda U, \lambda V, \lambda N)$ de modo que

$$U' = AP\lambda^2 V^2 f(\lambda N)$$

e exigindo que $U' = \lambda U$, temos que

$$f(\lambda N) = \frac{1}{\lambda cN},$$

onde c é uma constante qualquer, de tal forma que

$$U' = \lambda \frac{APV^2}{cN} = \lambda U.$$

Falta apenas determinar c, o que dá para fazer facilmente lembrando que, para $\lambda = 2$ devemos ter

$$U = APV^2,$$

de modo que ficamos com $c = 2$ e, portanto,

$$U = \frac{1}{2} APV^2/N.$$

Exercise 12 ***(1.10-1)*** *Devemos simplesmente aplicar as diversas propriedades relacionadas aos postulados para ver quais são satisfeitas e quais não são. As propriedades são: (1) devemos ter a entropia como uma função homogênea de primeira ordem dos parâmetros extensivos, (2) devemos ter que ela eve ser diferenciável e ser contínua, (3) devemos ter que $(\partial S/\partial U)_{V,\{N_i\}} > 0$ e (4) devemos ter $(\partial U/\partial S)_{V,\{N_i\}} = 0$ apenas quando $S = 0$. Vejamos o item (a) do exercício: (1) é satisfeita devido ao grau $1/3$, pois se fizermos $(U, V, N) \to (\lambda U, \lambda V, \lambda N)$ termos $\left(\lambda^3\right)^{1/3} = \lambda$, como requerido. A função é claramente contínua e diferenciável, de modo que (2) também é satisfeita. Ainda*

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\{N_i\}} = A\frac{1}{3}\frac{NV}{(NUV)^{2/3}},$$

onde A é a constante multiplicativa ali apresentada, que é, evidentemente, maior do que zero, de modo que (3) também é válida. Finalmente, podemos escrever

$$U = A^{-3}\frac{S^3}{NV}$$

de modo que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\{N_i\}} = \frac{3A^{-3}S^2}{NV}$$

que só se anula se $S = 0$*, implicando na satisfação de (4). A função do item (a) é, portanto, admissível. Para o item (h) temos que*

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\{N_i\}} = -\frac{1}{2}\frac{A}{B}\left(\frac{2UV - NB}{\sqrt{NU}}\right)\exp\left(-\frac{UV}{NB}\right),$$

onde $B = R\theta v_0$*. Entretanto, não podemos garantir que esta função seja sempre maior que zero, de modo que esta expressão (h) não é admissível para a entropia. Para o item (i) temos que*

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\{N_i\}} = AS\exp\left(\frac{S}{NR}\right)\left[\frac{2NR + S}{NVR}\right]$$

que só se anula se $S = 0$ *(prop. 4). Para calcular* $(\partial S/\partial U)$ *só usando diferenciação implícita. Assim, temos*

$$1 = \frac{AS}{V}\left[2\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\{N_i\}} + \frac{S}{NR}\right]\exp\left(\frac{S}{NR}\right),$$

de modo que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\{N_i\}} = \frac{A^{-1}V}{2S}\exp\left(-\frac{S}{NR}\right) - \frac{S}{2NR}$$

que, para valores grandes de S *será um número negativo. Assim, a expressão do item (i) também não é admissível para a entropia (ou a energia interna). A expressão em (f) é tal que*

$$U = \frac{N^2 B}{V}\exp\left(S/NR\right),$$

onde B *é uma constante. Assim,*

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\{N_i\}} = \frac{NB}{VR}\exp\left(S/NR\right)$$

que não satisfaz a prop. 4, não sendo também admissível. Os outros itens seguem as mesmas idéias.

Exercise 13 ***(1.10-2)*** *É um simples problema de inversão de funções.*

Exercise 14 ***(1.10-3)*** *Temos que*

$$S = A\left(NVU\right)^{1/3}$$

tal que $V_A = 9(10^{-6})m^3$, $N_A = 3$ *e* $V_B = 4\left(10^{-6}\right)m^3$, $N_B = 2$. *A energia total do sistema composto é* $U_T = 80J$. *Temos que a entropia total do sistema quando ele é feito composto é aditiva, de modo que*

$$S_T = S_A + S_B = A\left[(N_A V_A U_A)^{1/3} + (N_B V_B U_B)^{1/3}\right]$$

e também sabemos que

$$V_T = V_A + V_B = 13\left(10^{-6}\right), \qquad U_T = U_A + U_B = 80, \qquad N_T = N_A + N_B = 5.$$

Coloquemos, agora

$$S_T = A \times 3\left(10^{-2}\right)\left[U_A^{1/3} + \frac{2}{3}\left(80 - U_A\right)^{1/3}\right];$$

Note que fazer o gráfico da entropia em termos de $U_A/\left(U_A + U_B\right)$ *é o mesmo que fazer o gráfico da entropia por* $U_A/80$, *já que a energia total se conserva. Fazendo o gráfico em termos de* U_A *(e não* $U_A/80$*), com* U_A *variando de* 0 *até* 80 *temos o resultado apresentado na figura abaixo*

O equilíbrio deve se dará para

$$\frac{\partial S}{\partial U_A} = 0,$$

de modo que

$$\frac{1}{100}U_A^{-2/3} - \frac{1}{150}(80 - U_A)^{-2/3} = 0$$

ou ainda

$$\left(\frac{15}{10}\right)^{3/2} = \frac{U_A}{80 - U_A}$$

e o resultado é

$$U_A = 51.80236437$$

que é um ponto de máximo.

Chapter 2

As Condições do Equilíbrio

2.1 Terceira Aula: 24/03/2008

2.1.1 Parâmetros Intensivos:

Como dissemos no final do capítulo anterior, o problema principal da termodinâmica é encontrar os valores dos parâmetros termodinâmicos quando um sistema sai de uma situação de equilíbrio A para uma situação de equilíbrio B, respeitados os vínculos em ambas as situações. Assim, estamos interessados em processos pelos quais os sistemas mudam os parâmetros extensivos. Fica claro, portanto, que nos interessa, finalmente, não exatamente a equação fundamental, por exemplo:

$$U = U\left(S, V, \{N_i\}\right),$$

mas a forma diferencial

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\{N_i\}} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\{N_i\}} dV + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S,V,\{N_i\}_{i\neq j}} dN_j, \quad (2.1)$$

onde usamos a regra da cadeia. As derivadas parciais são chamadas de *parâmetros intensivos* e são definidas como

$$\begin{array}{c} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\{N_i\}} = T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\{N_i\}} = -P \\ \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S,V,\{N_i\}_{i\neq j}} = \mu_j \end{array}, \quad (2.2)$$

chamados *temperatura* T, *pressão* P e *potencial químico* μ_j da componente j. Se assumirmos que não há variação do número de moles, podemos escrever a equação (2.1) como

$$TdS = dU - đW_M,$$

de modo que podemos identificar

$$TdS = đQ,$$

ou seja, um fluxo de calor quase-estático *para* o sistema é associado com um *aumento* de entropia neste sistema.

Costuma-se chamar o termo

$$đW_c = \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j$$

de trabalho químico quase-estático, de modo que a equação (2.1) pode ser escrita como

$$dU = đQ + đW_M + đW_c.$$

2.1.2 Equações de Estado:

Das equações (2.2) fica claro que os parâmetros intensivos do sistema são igualmente funções dos parâmetros extensivos na forma

$$\begin{array}{c} T = T\left(S, V, \{N_i\}\right) \\ P = P\left(S, V, \{N_i\}\right) \\ \mu_j = \mu_j\left(S, V, \{N_i\}\right) \end{array}$$

que são chamadas *equações de estado*. Se conhecermos **todas** as equações de estado, saberemos **tudo** sobre o comportamento termodinâmico do sistema.

Também fica claro das expressões (2.2) que as funções T, P, μ_j são homogêneas de ordem zero, ou seja, são tais que

$$T\left(\lambda S, \lambda V, \{\lambda N_i\}\right) = T\left(S, V, \{N_i\}\right),$$

pela simples razão de ser a equação de estado, de onde foram retirados, homogênea de primeira ordem e já aparecer nela (em cada termo) uma diferencial envolvendo um parâmetro extensivo. Assim, por exemplo, como na definição da temperatura temos o aparecimento do termo dS, com S um parâmetro extensivo, só podemos ter fatores multiplicativos intensivos (a temperatura, no caso), o mesmo valendo para as outras variáveis.

Muitas vezes se adota a convenção de se escrever $\{V, N_1, \ldots, N_r\} = \{X_1, \ldots, X_t\}$ de modo que ficamos com

$$U = U\left(S, \{X_i\}\right)$$

e os parâmetros intensivos ficam

$$\begin{array}{c} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\{X_i\}} \\ P_j = \left(\frac{\partial U}{\partial X_j}\right)_{S, \{N_i\}_{i \neq j}} \end{array},$$

sendo que se escolhe $X_1 = -P$.

2.1.3 Parâmetros Entrópicos Intensivos:

Da mesma forma que podemos escrever a equação fundamental tendo a energia interna como variável *dependente*, podemos escrever a equação fundamental tomando a *entropia* como variável dependente. Uma representação chamamos de *representação de energia*, enquanto a outra denominamos *representação de entropia*. Do ponto de vista formal, ambas são equivalentes quanto ao que se pode retirar de informação delas, mas muitas vezes um problema é muito mais facilmente resolvido usando uma ou outra delas. Na representação de entropia, temos

$$S = S\left(X_0, X_1, \ldots, X_t\right),$$

onde $X_0 = U$. Note que a equação (2.1) implica que

$$TdS = dU + PdV - \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j,$$

de modo que

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{j=1}^{r} \frac{\mu_j}{T} dN_j$$

ou, segundo a convenção, com os parâmetros intensivos entrópicos dados por

$$F_0 = \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial X_0}\right)_{\{X_i\}_{i\neq 0}}, \qquad F_k = -\frac{P_k}{T},\ k = 1, 2, ..$$

onde $P_1 = -P$.

2.1.4 Equilíbrio Térmico e Conceito Intuitivo de Temperatura:

Uma vez feita a *definição* de temperatura, a partir da equação de estado na energia, fica-se por mostrar que esta função de estado (variável termodinâmica intensiva) se comporta como nossa intuição percebe a temperatura. Isso pode ser visto facilmente se tomarmos um sistema no qual não há variação no número de moles, nem no volume ('paredes restritivas às variáveis V e N') e tal que o sistema completo é constituído por dois subsistemas, cujas energias internas são $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$. O sistema completo é fechado, de modo que

$$U^{(1)} + U^{(2)} = const. \tag{2.3}$$

Se retirarmos a parede que impedia a troca de calor entre os dois sistemas, suas energias livres irão se ajustar de modo a fazer com que a entropia seja um máximo, ou seja, de modo que

$$dS = 0. \tag{2.4}$$

Sabemos, entretanto, que

$$S = S^{(1)}\left(U^{(1)}, V^{(1)}, \left\{N_i^{(1)}\right\}\right) + S^{(2)}\left(U^{(2)}, V^{(2)}, \left\{N_i^{(2)}\right\}\right)$$

e assim

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\right)_{V^{(1)},\left\{N_j^{(1)}\right\}} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\right)_{V^{(2)},\left\{N_j^{(2)}\right\}} dU^{(2)}$$

e, portanto,

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)}. \tag{2.5}$$

Mas, (2.3) implica que $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$ e (2.4) implica que

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}, \tag{2.6}$$

de modo que os sistemas irão procurar o equilíbrio de modo a igualar as temperaturas.

É interessante notar que, apesar de isso não ser comum no campo da termodinâmica, as relações (2.3) e (2.6), quando vistas como equações relacionando funções das variáveis extensivas, implicam na possibilidade de se obter os valores numéricos para as energias de cada sistema na situação final de equilíbrio.

Se na situação acima temos que

$$T^{(1)} \gtrsim T^{(2)},$$

então, quando a parede que separa os dois sistemas é removida, a entropia total aumenta, ou seja, $\Delta S > 0$ (até que seja encontrado um ponto de equilíbrio para a nova situação do vínculo removido, na qual $\Delta S = 0$, como já visto). Mas é fácil ver pela equação (2.5) que

$$\Delta S \simeq \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) \Delta U^{(1)}$$

(em primeira ordem), de modo que

$$\Delta U^{(1)} < 0,$$

ou seja, o calor irá fluir do sistema de maior temperatura para o sistema de menor temperatura (o que é, evidentemente, necessário para que elas se igualem em algum ponto no processo de ir para o equilíbrio.)

Ambas as propriedades assinaladas representam os comportamentos que esperamos intuitivamente da função temperatura, indicando que nossa definição de temperatura é adequada.

2.1.5 Unidades de temperatura:

Uma vez que ainda não escolhemos a unidade dimensional da entropia, a unidade dimensional da temperatura também fica por determinar, uma vez que a temperatura, pela definição, tem, evidentemente, dimensão de energia por entropia. Resultados da física estatística implicam na escolha da *entropia como sendo*

uma grandeza sem dimensão de modo que a temperatura passa a ter dimensão de energia.

Mesmo tendo dimensão de energia, a *unidade* de temperatura não é comumente escolhida como o Joule, por exemplo. A partir do fato de que há um zero absoluto de temperatura, fica-se apenas com a escolha arbitrária da unidade de temperatura, que pode ser escolhida a partir da atribuição de um valor qualquer a um certo estado de um sistema padrão. Seja qual for a unidade, entretanto, é evidente que todas as escalas de temperatura devem coincidir em $T = 0$.

Assim, temos a escala Kelvin de temperatura, definida atribuindo o número 273.16 à temperatura de uma mistura de gelo puro, água e vapor de água em equilíbrio mútuo (ponto triplo da água). A unidade nessa escala é chamada de *Kelvin* e o símbolo é K. A razão de um Kelvin para um Joule é um número adimensional dado por $1.3806 \times 10^{-23} J/K$ e é conhecido como *constante de Boltzmann*, e representado por k_B. Há também a escala Rankine, que é simplesmente 9/5 da temperatura Kelvin (é usualmente representada pelo símbolo ^oR).

Entretanto, estas escalar acabam implicando em grandes números quando consideramos situações usuais do dia-a-dia. Assim, temperaturas usuais estão na região dos $300K$ (540^oR); temos então duas outras escalas: a escala Celsius, dada por

$$T\,(^oC) = T\,(K) - 273.15,$$

cuja unidade é o grau Celsius, representado por ^oC. Nessa escala o zero termodinâmico está deslocado, de modo que, estritamente falando, a escala Celsius não é uma escala de temperatura termodinâmica. Entretanto, as diferenças entre as temperaturas representadas na escala Celsius estão corretas.

A escala Farenheit (^oF) também é uma escala prática, definida por

$$T\,(^oF) = \frac{9}{5} T\,(^oC) + 32,$$

valendo as mesmas considerações que fizemos com relação à temperatura Celsius.

2.2 Quarta aula: 26/03/2008

2.2.1 Equilíbrio Mecânico:

O princípio da máxima entropia pode ser utilizado também para analisar as condições para um equilíbrio mecânico (envolvendo as variáveis relativas ao trabalho mecânico.) Para tanto, basta considerar um sistema termodinâmico com vínculos restritivos para a variação de número de moles, mas que possui paredes diatermas e móveis (sendo não-restritivo para variações da temperatura e do volume). Neste caso, temos que

$$U = U^{(1)} + U^{(2)}$$
$$V = V^{(1)} + V^{(2)}$$

são constantes, ainda que cada uma das variáveis relativas a um dos sistemas possa variar. De qualquer modo, deve valer

$$dS = 0,$$

de modo que se obtém, usando

$$\begin{aligned} dU^{(1)} &= -dU^{(2)} \\ dV^{(1)} &= -dV^{(2)} \end{aligned}$$

a relação

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) dU^{(1)} + \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}\right) dV^{(1)} = 0,$$

ou ainda

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^{(1)}} &= \frac{1}{T^{(2)}} \\ \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} &= \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} \end{aligned} ,$$

que são as condições para o equilíbrio. Evidentemente, a igualdade das pressões são precisamente o resultado que se esperaria a partir das noções mecânicas. Ressalta-se que o caso de uma parede móvel em um sistema adiabático (e restritivo para variação do número de moles) é um problema com características especiais, na medida em que não tem uma solução única bem definida (ver exercício **(2.7-3)**).

Note que, no caso de um sistema em que temos a mesma temperatura T, a alteração da entropia em um processo no qual uma parede diaterma é móvel fica dada por

$$dS = \frac{P^{(1)} - P^{(2)}}{T} dV^{(1)},$$

de modo que, sabendo que no processo de modificação do sistema termodinâmico (para se ajustar aos novos vínculos e à situação de contato entre os sistemas) $dS > 0$, se temos uma pressão $P^{(1)} > P^{(2)}$, então a parede tenderá a mover-se em uma direção tal que implique $dV^{(1)} > 0$ (o que já esperávamos, evidentemente).

2.2.2 Equilíbrio com relação ao fluxo de matéria:

O fluxo de matéria está vinculado ao conceito de potencial químico. Se consideramos uma situação de equilíbrio relacionada a dois sistemas conectados por uma parede rígida (restritiva a variações do volume), mas diaterma e permeável a *apenas um dos tipos de matéria* (sendo impermeável a todos os demais — essa hipótese serve para *isolar* a alteração devida apenas ao fluxo de um dos tipos de matéria), então, por considerações absolutamente análogas àquelas feitas para o problema mecânico, temos

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^{(1)}} &= \frac{1}{T^{(2)}} \\ \frac{\mu_j^{(1)}}{T^{(1)}} &= \frac{\mu_j^{(2)}}{T^{(2)}} \end{aligned} ,$$

onde escolhemos o tipo j como sendo aquele para o qual as paredes são permeáveis.

Se pensamos em uma situação na qual as temperaturas são iguais (a T), então a variação da entropia fica dada por

$$dS = \frac{\mu_j^{(2)} - \mu_j^{(1)}}{T} dN_j^{(1)},$$

de modo que, como no processo de alteração a entropia cresce, se $\mu_j^{(1)}$ for maior do que $\mu_j^{(1)}$, então $dN_j^{(1)}$ terá que ser negativo, mostrando que haverá um fluxo de partículas das regiões de maior potencial químico para as regiões de menor potencial químico.

Assim, da mesma forma que a temperatura pode ser vista analogamente como um potencial para o fluxo de calor, e a pressão pode ser vista como um tipo de potencial para a mudança de volume, o potencial químico pode ser visto como um potencial para o fluxo de matéria. Diferenças na temperatura geram um fluxo de calor da região mais quente para a menos quente, diferenças de pressão geram um movimento da parede da região com maior pressão para a região com menor pressão e diferenças no potencial químico geram uma força generalizada que coloca a matéria em movimento da região com maior potencial químico para a região com menor potencial químico (justamente no sentido de tornar o potencial químico único no sistema composto, visto ser este potencial químico uma variável intensiva.)

O Equilíbrio químico:

Ligada à questão do equilíbrio relacionado com os números de moles de um sistema termodinâmico, está a questão do equilíbrio químico que se estabelece em reações químicas (que podem ser vistas, evidentemente, como a passagem de um sistema termodinâmico de uma situação de equilíbrio (um lado da equação), para uma outra situação de equilíbrio (o outro lado da equação)). Assim, na reação química

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O,$$

podemos escrever

$$0 \rightleftharpoons \sum_j \nu_j A_j,$$

onde ν_j é o coeficiente estequiométrico relacionado ao tipo químico A_j. Na equação química anterior, teríamos, por exemplo, $\nu_1 = -2$, $A_1 = H_2$, $\nu_2 = -1$, $A_1 = O_2$, $\nu_3 = 2$, $A_3 = H_2O$.

A relação entre estas reações químicas e nossos sistemas termodinâmicos se dá porque os coeficientes estequiométricos são tais que suas mudanças devem ser proporcionais à mudança dos números de moles (evidentemente, pois trata-se da mudança dos números de moléculas por mol, etc.) Assim, para uma equação fundamental

$$S = S\left(U, V, \{N_i\}\right)$$

de um sistema químico no qual tanto a energia total quanto o volume V permaneçam fixados, a mudança na entropia em um processo químico fica dada por

$$dS = -\sum_{j}^{r} \frac{\mu_j}{T} dN_j$$

e, com a proporcionalidade entre os coeficientes estequiométricos e as variações dos números de moles, temos

$$dN_j = \nu_j dN',$$

de modo que, no equilíbrio,

$$dS = -\frac{dN'}{T} \sum_{j}^{r} \mu_j \nu_j = 0$$

e assim,

$$\sum_{j}^{r} \mu_j \nu_j = 0.$$

Se conhecermos as equações de estado de uma mistura, então estas últimas condições permitem uma solução completa para o número final de número dos moles.

2.3 Exercícios do Capítulo:

Exercise 15 ***(2.2-1)*** *A equação fundamental é dada por*

$$U = AS^3/(NV),$$

Assim,

$$\begin{array}{c} T = T(S,N,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{3AS^2}{NV} \\ P = P(S,N,V) = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -\frac{AS^3}{NV^2} \\ \mu = \mu(S,N,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = -\frac{AS^3}{N^2V} \end{array} .$$

Cada uma destas equações é homogênea de ordem zero. De fato, para a temperatura, façamos a passagem $(S,N,V) \to (\lambda S, \lambda N, \lambda V)$ *para obter*

$$T' = \frac{3A\lambda^2 S^2}{\lambda N \lambda V} = \frac{3AS^2}{NV} = T,$$

e o mesmo para as demais. Assim, T, P *e* μ *são parâmetros intensivos.*

Exercise 16 ***(2.2-2)*** *Devemos encontrar* μ *como função de* T, V *e* N *apenas. Sabemos que*

$$\mu = -\frac{AS^3}{N^2V}$$

e precisamos eliminar a entropia. Para isto usamos a equação da temperatura para escrever

$$S = \sqrt{\frac{1}{3A} TNV}$$

de modo que

$$\mu = -\frac{A}{N^2 V}\left[\frac{TNV}{3A}\right]^{3/2} = -\frac{T^{3/2}}{3\sqrt{3A}}\sqrt{\frac{V}{N}},$$

que é o resultado desejado.

Exercise 17 ***(2.2-3)*** *Queremos a dependência da pressão com a temperatura. Temos que*

$$U = A\frac{S^3}{NV}$$

e já sabemos que

$$T = \frac{3AS^2}{NV}.$$

Derivando com relação ao volume, temos que

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{AS^3}{NV^2}.$$

Assim, temos

$$P = \frac{A}{NV^2}\left[\frac{TNV}{3A}\right]^{3/2} = \frac{T^{3/2}}{3\sqrt{3A}}\sqrt{\frac{N}{V}}$$

ou ainda

$$PV^{1/2} = const.$$

para uma curva isotérmica, onde a constante é tão maior quanto maior for a temperatura. Confira a figura abaixo.

Exercise 18 ***(2.2-4)*** *Temos a equação fundamental*

$$u = As^2 - Bv^2,$$

onde $s = S/N$ e $v = V/N$ e A e B são duas constantes quaisquer. As equações de estado são

$$\begin{array}{c} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_V = 2As \\ P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_S = -2Bv \end{array};$$

No caso do potencial químico, devemos tomar um pouco mais de cuidado. Temos que

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}.$$

Então, fazemos a expressão da energia interna (por mole) retornar à expressão da energia interna, de modo a obter

$$U = \left(AS^2 - BV^2\right)/N$$

Figure 2.1:

e realizamos a derivação$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = -\left(AS^2 - BV^2\right)/N^2 = -\left(As^2 - Bv^2\right) = -u$.

Exercise 19 ***(2.2-5)*** *Temos que*

$$\mu = -u = -As^2 + Bv^2 = -\frac{T^2}{4A} + \frac{P^2}{4B}.$$

Assim, a despeito de μ *poder ser escrito em termos de parâmetros extensivos, uma vez que pode ser escrito em termos apenas de parâmetros intensivos, ele deve ser, necessariamente, intensivo. O que o exercício mostra é que, em geral, não podemos julgar o caráter de um parâmetro termodinâmico apenas olhando para a forma como pode ser escrito em termos de variáveis extensivas, sendo mais apropriado julgá-lo a partir de sua escrita em termos de sua escrita em função do máximo número de parâmetros intensivos.*

Exercise 20 ***(2.2-6)*** *Temos, pelo enunciado, que*

$$u = A\frac{s^2}{v}e^{s/R},$$

de modo que

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_V = \frac{As}{v}\left(2 - \frac{s}{R}\right)e^{s/R}$$
$$P = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_S = \frac{As^2}{v^2}e^{s/R}$$

e, como

$$U = A\frac{S^2}{V}\exp\left(\frac{S}{NR}\right),$$

temos que

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = -A\frac{S^3}{N^2VR}\exp\left(\frac{S}{NR}\right) = -\frac{A}{R}\frac{s}{v}\exp\left(\frac{s}{R}\right) = -\frac{u}{R}.$$

Exercise 21 ***(2.2-7)*** *Temos que*

$$u = Av^{-2}\exp\left(\frac{s}{R}\right)$$

e N moles da substância, inicialmente à temperatura T_0 e pressão P_0 são expandidos isentropicamente ($s = const.$) até a pressão ter passado à metade, ou seja, $P_f = P_0/2$. Queremos saber a temperatura final. Inicialmente, encontramos as equações de estado, fazendo

$$\begin{array}{c} T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_V = \frac{A}{v^2 R}\exp\left(\frac{s}{R}\right) \\ P = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_S = \frac{2A}{v^3}\exp\left(\frac{s}{R}\right) \end{array} .$$

Sabemos que a expansão foi isentrópica, de modo que temos sempre a mesma entropia s. Vamos obter, assim, uma relação entre P e T, que pode ser escrita como

$$Pv = 2RT.$$

Precisamos saber o que ocorreu com o volume no processo. Mas esta informação está dada pela condição de que a pressão foi diminuída à metade. Assim

$$P_0 = \frac{2A}{v_0^3}\exp\left(\frac{s}{R}\right), \qquad P_f = \frac{2A}{v_f^3}\exp\left(\frac{s}{R}\right) = \frac{P_0}{2}$$

de modo que

$$v_f = \left[\frac{4A}{P_0}\exp\left(\frac{s}{R}\right)\right]^{1/3} = \left[\frac{4A}{P_0}\frac{P_0 v_0^3}{2A}\right]^{1/3} = \sqrt[3]{2}v_0.$$

Assim, ficamos com

$$T_f = \frac{P_0}{4R}v_f = \frac{P_0 v_0}{4R}\sqrt[3]{2}.$$

Como $P_0 v_0 = 2RT_0$, temos que

$$T_f = \frac{\sqrt[3]{2}}{2}T_0 = 0.6299605250T_0.$$

Exercise 22 ***(2.2-8)*** *Temos um sistema de r componentes. Assim, sabemos que podemos escrever sua equação fundamental na energia como*

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{r}\mu_i dN_i.$$

Entretanto, sabemos que

$$N = \sum_{i=1}^{r} N_i$$

e que $dN = 0$. Mas então há uma dependência linear entre os dN_i, visto que

$$0 = \sum_{i=1}^{r} dN_i.$$

Escolhamos o dN_r para ser escrito em termos dos demais; temos que

$$dN_r = -\sum_{i=1}^{r-1} dN_i$$

e assim,

$$\mu_r dN_r = -\sum_{i=1}^{r-1} \mu_r dN_i.$$

Substituindo esta expressão na expressão original da energia interna, temos

$$\begin{array}{c} dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dN_i = dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{r-1} \mu_i dN_i + \mu_r dN_r \\ = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{r-1} \mu_i dN_i - \sum_{i=1}^{r-1} \mu_r dN_i = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{r-1} (\mu_i - \mu_r) dN_i \end{array};$$

agora, dividindo por N, temos

$$du = Tds - Pdv + \sum_{i=1}^{r-1} (\mu_i - \mu_r) dx_i,$$

como desejado.

Exercise 23 ***(2.2-9)*** *Sabemos que $PV^k = const.$ em um processo adiabático. Temos que mostrar que a energia é dada por*

$$U = \frac{1}{k-1} PV + Nf\left(PV^k/N^k\right).$$

Usando a sugestão, temos que $PV^k = g(S)$, ou seja,

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{g(S)}{V^k}.$$

Mas então, integrando, temos que

$$U = -g(S) \int \frac{dV}{V^k} = \frac{g(S)}{k-1} V^{1-k} + Nf(S,N),$$

onde f é uma função arbitrária. Como $g(S) = PV^k$ temos que

$$U = \frac{1}{k-1} PV + Nf(S,N).$$

Note que S é uma função de PV^k, de modo que podemos escrever

$$U = \frac{1}{k-1} PV + Nf\left(PV^k, N\right).$$

*Mas note que f, devido ao termo multiplicativo N, deve ser uma função **intensiva** das variáveis extensivas, de modo que devemos ter*

$$f\left(PV^k, N\right) = F\left(PV^k/N^k\right)$$

e, portanto,

$$U = \frac{1}{k-1}PV + NF\left(PV^k/N^k\right),$$

como desejado.

Exercise 24 ***(2.3-1)*** *A equação é dada por*

$$u = A\frac{s^{5/2}}{v^{1/2}}$$

de modo que temos

$$s = Bv^{1/5}u^{2/5}$$

e, portanto,

$$\frac{1}{T} = \frac{2}{5}B\frac{v^{1/5}}{u^{3/5}}.$$

Da mesma forma, temos que

$$\frac{P}{T} = B\frac{u^{2/5}}{v^{4/5}}$$

e, para o potencial químico,

$$S = BV^{1/5}U^{2/5}N^{2/5}$$

e assim

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{2}{5}BV^{1/5}U^{2/5}N^{-3/5} = -\frac{2}{5}Bv^{1/5}u^{2/5}.$$

Exercise 25 ***(2.3-2)*** *A temperatura x volume (pressão fixada) pode ser obtida a partir das equações de estado acima apresentadas. Temos, evidentemente, que eliminar a variável u (energia interna por mol). Da expressão para o inverso da temperatura, temos que*

$$u = Cv^{1/3}T^{5/3},$$

onde C é uma constante, e, portanto,

$$\frac{P}{T} = B\frac{C^{2/5}v^{2/15}T^{2/3}}{v^{12/15}} = E\frac{T^{2/3}}{v^{2/3}},$$

onde $E = BC^{2/5}$ e é uma constante. Assim,

$$T^{5/3} \propto v^{2/3}$$

ou

$$T \propto v^{1/5}$$

e o gráfico fica

Exercise 26 ***(2.3-3)*** *Temos que*

$$u = As^2 e^{-v^2/v_0},$$

de modo que podemos invertê-la para obter

$$s = \frac{1}{\sqrt{A}}\sqrt{u}e^{v^2/2v_0}$$

e assim obter as equações de estado como sendo

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_{\{v\}} = \frac{1}{2\sqrt{Au}}e^{v^2/2v_0},$$

etc.

Exercise 27 ***(2.3-4)*** *Nos é dada a equação fundamental*

$$S = AU^n V^m N^r$$

e queremos que esta equação satisfaça os postulados termodinâmicos, além de fornecer uma pressão P que aumente com U/V com N constante (tomando o zero de energia como sendo aquele relacionado com o zero de temperatura). Ora, sabemos que devemos ter

$$n + m + r = 1, \tag{2.7}$$

de modo que a função S seja harmônica de primeira ordem. Devemos ter ainda que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} > 0,$$

de modo que

$$nAU^{n-1}V^m N^r > 0$$

e, portanto,

$$n > 0. \tag{2.8}$$

O quarto postulado nos diz que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T = 0$$

apenas no caso $S = 0$. *Então escrevemos na representação de energia*

$$U = A^{1/n}\frac{S^{1/n}}{V^{m/n}N^{r/n}}$$

para obter

$$T = \frac{1}{n}\left(\frac{A}{V^m N^r}\right)^{1/n} S^{(1-n)/n}$$

e, portanto,

$$\frac{1-n}{n} > 0$$

e

$$n < 1. \tag{2.9}$$

Também devemos ter

$$P = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = mAU^n V^{m-1} N^r$$

e como queremos que P *aumente com* U/V, *devemos ter*

$$m = 1 - n, \tag{2.10}$$

já que $n > 0$. *Assim, ficamos com*

$$P = mA\left(\frac{U}{V}\right)^n N^r,$$

que satisfaz o exigido. As relações (2.7), (2.8), (2.9) e (2.10) são as relações procuradas.

Exercise 28 ***(2.3-5)*** *A equação de estado é dada por*

$$S = R\left[\frac{UV}{N} - \frac{N^3}{UV}\right],$$

de modo que as equações de estado são

$$\begin{array}{c} \frac{1}{T} = R\left[\frac{V}{N} + \frac{N^3}{U^2 V}\right] \\ \frac{P}{T} = R\left[\frac{U}{N} + \frac{N^3}{UV^2}\right] \\ \frac{\mu}{T} = -R\left[\frac{UV}{N^2} + \frac{3N^2}{UV}\right] \end{array}.$$

(a)Evidentemente, tais parâmetros intensivos são homogêneos de ordem zero. Para ver isto, basta fazer, em cada equação, a substituição $(U, V, N) \to (\lambda U, \lambda V, \lambda N)$

e mostrar que não há variação da equação. Para a temperatura, por exemplo, temos

$$\frac{1}{T'} = R\left[\frac{\lambda V}{\lambda N} + \frac{\lambda^3 N^3}{\lambda^2 U^2 \lambda V}\right] = \frac{1}{T},$$

etc. (b) é também evidente que, sendo R uma constante postiva, T é intrinsecamente positiva. (c) Para encontrar a equação de estado mecânica, dada por $P(T, v)$, basta escrever

$$\frac{P}{T} = \frac{RU}{V}\left[\frac{V}{N} + \frac{N^3}{U^2 V}\right] = \frac{U}{VT}$$

de modo que

$$U = PV$$

e assim

$$\frac{1}{T} = R\left[\frac{V}{N} + \frac{N^3}{P^2 V^3}\right]$$

de onde tiramos

$$P = \left(\frac{N}{V}\right)^2 \sqrt{\frac{RVT}{N - RVT}}$$

(d) Podemos escrever

$$S = R\left[\frac{PV^2}{N} - \frac{N^3}{PV^2}\right]$$

de modo que

$$P = \frac{1}{V^2}\left[\frac{N}{2R}\left(S + \sqrt{S^2 + 4R^2N^2}\right)\right]$$

de modo que

$$PV^2 = const.$$

representa o ***locus*** *relativo às curvas adiabáticas.*

Exercise 29 ***(2.6-2)*** *A constante do gás (R) é definida como o produto do número de Avogadro $\left(N_A = 6,0225 \times 10^{23} moléculas/mole\right)$ e a constante de Boltzmann, ou seja, $R = N_A k_B$. Temos, portanto, que $R = 8.314 J/mole.K$. Temos também que $R = 8.314 J/mole.^oC$. Para expressar em termos da unidade $J/mole.^oF$, podemos simplesmente nos lembrar que há uma relação entre ^oR (Rankine) e K dada por $^oR = \frac{9}{5}K$ e que*

$$T\,(^oF) = T\,(^oR) - 459.67,$$

de modo que

$$R = 8.314\frac{J}{mole.K} = 8.314\frac{J}{mole.\frac{5}{9}{}^oR} = \frac{9}{5} \times 8.314\frac{J}{mole.^oR}$$

e, portanto,

$$R = \frac{9}{5} \times 8.314\frac{J}{mole.^oF},$$

já que a escala Farenheit tem a mesma 'grandeza' da escala Rankine.

Exercise 30 ***(2.6-3)*** *Temos dois sistemas dados por*

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{3}{2}R\frac{N^{(1)}}{U^{(1)}}, \qquad \frac{1}{T^{(2)}} = \frac{5}{2}R\frac{N^{(2)}}{U^{(2)}},$$

com $N^{(1)} = 2$ *e* $N^{(2)} = 3$. *Os sistemas estão separados por paredes diatérmicas e a energia total do sistema é* $U = 2.5 \times 10^3 J$. *Queremos saber qual a energia interna de cada sistema em equilíbrio. Para isso, usamos o fato de que, no equilíbrio,*

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}},$$

de modo que

$$\frac{3}{2}R\frac{2}{U^{(1)}} = \frac{5}{2}R\frac{3}{U^{(2)}}$$

e como

$$U^{(1)} + U^{(2)} = 2.5 \times 10^3,$$

ficamos com

$$\frac{6}{U^{(1)}} = \frac{15}{\left(2.5 \times 10^3 - U^{(1)}\right)}$$

que dá

$$U^{(1)} = 714.2857143 J.$$

Exercise 31 ***(2.6-4)*** *Os mesmos dois sistemas estão separados por uma parede diaterma e com os mesmos números de moles. Agora as temperaturas iniciais são* $T^{(1)} = 250K$ *e* $T^{(2)} = 350K$ *e queremos saber os valores de* $U^{(1)}$ *e* $U^{(2)}$ *após o equilíbrio ter sido estabelecido.* ***No equilíbrio****, sabemos que devemos ter*

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}};$$

também sabemos que devemos ter ***em qualquer caso****,*

$$U^{(1)} + U^{(2)} = U$$

Assim, podemos calcular as energias $U^{(1)}$ *e* $U^{(2)}$ ***iniciais*** *para calcular* U. *Temos*

$$\frac{1}{250} = \frac{3}{2}8.314\frac{2}{U^{(1)}}, \qquad \frac{1}{350} = \frac{5}{2}8.314\frac{3}{U^{(2)}}$$

de modo que

$$U_i^{(1)} = 6235.5, \qquad U_i^{(2)} = 21824.25$$

de modo que

$$U = 28059.75 J.$$

Agora podemos usar os mesmos passos do problema anterior para escrever

$$\frac{6}{U_f^{(1)}} = \frac{15}{\left(28059.75 - U_f^{(1)}\right)}$$

para obter

$$U_f^{(1)} = 8017.071429J$$

e

$$U^{(2)} = 20042.67857J$$

de modo que a temperatura final pode ser calculada por qualquer uma das fórmulas como

$$\begin{array}{l} \frac{1}{T_f} = \frac{3}{2}8.314\frac{2}{8017.071429} = 321.4285714 \\ \frac{1}{T_f} = \frac{5}{2}8.314\frac{3}{20042.67857} = 321.4285714 \end{array}.$$

Exercise 32 ***(2.7-1)*** *As relações entre os volumes são dadas por*

$$\delta V^{(1)} = A_1\delta\ell_1, \qquad \delta V^{(2)} = A_2\delta\ell_2, \qquad \delta V^{(3)} = A_3\delta\ell_3,$$

onde sabemos que

$$-\delta\ell_3 = \delta\ell_1 + \delta\ell_2,$$

visto que se $\delta\ell_1$ ou $\delta\ell_2$ aumentarem, $\delta\ell_3$ deve diminuir. Assim, supondo, como de hábito, que

$$\delta U = \delta U^{(1)} + \delta U^{(2)} + \delta U^{(3)} = 0,$$

temos

$$\begin{array}{rl} \delta S = & \frac{1}{T^{(1)}}dU^{(1)} + \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}}dV^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}}dU^{(2)} + \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}dV^{(2)} + \frac{1}{T^{(3)}}dU^{(3)} + \frac{P^{(3)}}{T^{(3)}}dV^{(3)} \\ = & \left[\frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(1)}}\right]dU^{(2)} + \left[\frac{1}{T^{(3)}} - \frac{1}{T^{(1)}}\right]dU^{(3)} + \left[\frac{P^{(1)}A_1}{T^{(1)}} - \frac{P^{(3)}A_3}{T^{(3)}}\right]d\ell_1 + \\ & \left[\frac{P^{(2)}A_2}{T^{(2)}} - \frac{P^{(3)}A_3}{T^{(3)}}\right]d\ell_2 \end{array}$$

e, então, no equilíbrio:

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} = \frac{1}{T^{(3)}}$$

e

$$P^{(1)}A_1 = P^{(3)}A_3 = P^{(2)}A_2,$$

que, uma vez que pressão$\times$*área* $= força$, *temos a equação de equilíbrio mecânico*

$$f_1 = f_2 = f_3,$$

onde f_i é a força realizada pelo cinlindro i na(s) parede(s) do(s) êmbolo(s).

Exercise 33 ***(2.7-2)*** *Temos que os dois sistemas são dados pelas equações de estado*

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{3}{2}R\frac{N^{(1)}}{U^{(1)}}, \qquad \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} = R\frac{N^{(1)}}{V^{(1)}}$$

e

$$\frac{1}{T^{(2)}} = \frac{5}{2}R\frac{N^{(2)}}{U^{(2)}}, \qquad \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} = R\frac{N^{(2)}}{V^{(2)}}$$

sendo que $N^{(1)} = 0.5$ e $N^{(2)} = 0.75$, e que, inicialmente, $T^{(1)} = 200K$ e $T^{(2)} = 300K$, sendo o volume ***total*** *20ℓ. O sistema é liberado quanto à troca*

de calor e movimentação das paredes (mas o sistema permanece com as paredes impermeáveis). Temos então que, incialmente, as energias são

$$U^{(1)} = \frac{3 \times 8.3 \times 0.5 \times 200}{2} = 1245J, \qquad U^{(2)} = \frac{5 \times 8.3 \times 0.75 \times 300}{2} = 4668.75J$$

e a energia total (que se conserva)

$$U = 5913.75$$

Temos, portanto, os vínculos

$$5913.75 = U^{(1)} + U^{(2)}$$

e

$$V^{(1)} + V^{(2)} = 20$$

e queremos saber as energias, os volumes, as pressões e as temperaturas de cada subsistema ***no equilíbrio****. A condição de equilíbrio nos fornece duas novas equações*

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}$$

e

$$\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}.$$

Da primeira equação de equilíbrio temos

$$3\frac{0.5}{U^{(1)}} = 5\frac{0.75}{\left[5913.75 - U^{(1)}\right]},$$

de modo que $U^{(1)} = 1689.643J$ e, portanto, $U^{(2)} = 4224.107J$; Obtemos, então, as temperaturas finais como

$$T^{(1)} = \frac{2 \times 1689.642857}{3 \times 8.3 \times 0.5} = 271.43K, \qquad T^{(2)} = \frac{2 \times 4224.107143}{5 \times 8.3 \times 0.75} = 271.43K.$$

Do equilíbrio das pressões, temos

$$\frac{8.3 \times 0.5}{V^{(1)}} = \frac{8.3 \times 0.75}{20 - V^{(1)}}$$

dando

$$V^{(1)} = 8\ell, \qquad V^{(2)} = 12\ell$$

de modo que as pressões ficam

$$P^{(1)} = \frac{271.43 \times 8.3 \times 0.5}{8} = 140.80, \qquad P^{(2)} = \frac{271.43 \times 8.3 \times 0.75}{12} = 140.80.$$

Exercise 34 ***(2.7-3)*** *No caso de um sistema adiabático, temos*

$$dU^{(1)} = -P^{(1)}dV^{(1)}, \qquad dU^{(2)} = -P^{(2)}dV^{(2)} \tag{2.11}$$

e assim

$$-P^{(1)}dV^{(1)} - P^{(2)}dV^{(2)} = dU = 0.$$

Como

$$dV^{(1)} = -dV^{(2)},$$

temos que $P^{(1)} = P^{(2)}$*. Assim, o problema é bem determinado do ponto de vista das pressões. Com relação à temperatura, temos que*

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}}dU^{(1)} + \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}}dV^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}}dU^{(2)} + \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}dV^{(2)} = 0,$$

no caso de equilíbrio. Entretanto, usando-se (2.11), temos que $dS = 0$ *identicamente, não havendo equação para as temperaturas.*

Exercise 35 ***(2.8-1)*** *A equação fundamental é*

$$S = NA + NR\ln\frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}} - N_1R\ln\frac{N_1}{N} - N_2R\ln\frac{N_2}{N}$$

onde

$$N = N_1 + N_2.$$

O volume total é $V = 10\ell$ *e a membrana é permeável apenas ao primeiro elemento (apenas* N_1 *pode se alterar). O volume é repartido pela metade (*$V^{(1)} = V^{(2)} = 5\ell$*) em cada câmara e na primeira são colocados* $N_1^{(1)} = 0.5$ *e* $N_2^{(1)} = 0.75$ *e* $T^{(1)} = 300K$*. Na segunda câmara são colocados* $N_1^{(2)} = 1$*,* $N_2^{(2)} = 0.5$ *e* $T^{(2)} = 250K$*. Depois do equilíbrio, queremos saber os valores de* $N_1^{(1)}, N_1^{(2)}, T, P^{(1)}$ *e* $P^{(2)}$*. Para isso, lembremos que* N_2 *não irá variar em nenhuma das câmaras. Devemos ter, no equilíbrio,*

$$\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}}, \qquad \frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}},$$

mas precisamos, primeiro, encontrar as equações de estado (no ato de separação, cada subsistema irá ter a mesma equação de estado, mas para os valores de $U^{(i)}$*,* $V^{(i)}$ *e* $N_1^{(i)}, N_2^{(i)}$*, com* $i = 1, 2$*. Temos a equação fundamental, de modo que*

$$\begin{array}{c} \frac{1}{T^{(1)}} = \frac{3}{2}R\frac{N^{(1)}}{U^{(1)}}, \qquad \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} = R\frac{N^{(1)}}{V^{(1)}} \\ \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} = A + R\ln\left[\frac{\left(U^{(1)}\right)^{3/2}V^{(1)}}{\left(N^{(1)}\right)^{5/2}}\right] - \frac{5}{2}R - R\ln\frac{N_1^{(1)}}{N^{(1)}} \end{array},$$

o mesmo valendo para o segundo sistema em termos de suas variáveis $U^{(2)}$*,* $V^{(2)}$*, etc. Calculamos as energias iniciais com as temperaturas e os números de moles*

$$\frac{1}{300} = \frac{3}{2}\times 8.3\times\frac{1.25}{U^{(1)}}, \qquad \frac{1}{250} = \frac{3}{2}\times 8.3\times\frac{1.5}{U^{(2)}}$$

dando

$$U^{(1)} = 4668.75J, \qquad U^{(2)} = 4668.75J$$

que são iguais. A energia total é $U = 9337.5J$*. No equilíbrio devemos ter*

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}, \qquad \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}}$$

de modo que temos as equações

$$\frac{N_1^{(1)} + 0.75}{U^{(1)}} = \frac{N_1^{(2)} + 0.5}{U^{(2)}}$$

e

$$\frac{\left(U^{(1)}\right)^{3/2}}{\left(N_1^{(1)} + 0.75\right)^{3/2} N_1^{(1)}} = \frac{\left(U^{(2)}\right)^{3/2}}{\left(N_1^{(2)} + 0.5\right)^{3/2} N_1^{(2)}}.$$

Da primeira, temos

$$U^{(1)} = \frac{N_1^{(1)} + 0.75}{N_1^{(2)} + 0.5} U^{(2)}$$

e assim, a segunda equação dá

$$\frac{1}{N_1^{(1)}} = \frac{1}{N_1^{(2)}}$$

ou, $N_1^{(1)} = N_1^{(2)}$*, de modo que, no final, teremos a mesma quantidade de* N_1 *nos dois lados. Ora, como temos, inicialmente*

$$N_1 = N_1^{(1)} + N_1^{(2)} = 1.5,$$

então ficamos, no estado final, com

$$N_1^{(1)} = N_1^{(2)} = 0.75.$$

A energia interna final pode ser calculada usando

$$U^{(1)} = \frac{0.75 + 0.75}{0.75 + 0.5} U^{(2)}, \qquad U^{(1)} + U^{(2)} = 9337.5,$$

dando

$$U^{(2)} = 4244.32, U^{(1)} = 5093.18$$

Assim, a temperatura final de equilíbrio fica

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} R \frac{N^{(1)}}{U^{(1)}} = \frac{3}{2} \times 8.3 \times \frac{1.5}{5093.18}$$

dando $T = 272.73$*. As pressões podem, então, ser calculadas facilmente, dando*

$$P^{(1)} = 272.3 \times 8.3 \times \frac{1.5}{5} = 679.1$$

e

$$P^{(2)} = 272.3 \times 8.3 \times \frac{1.25}{5} = 565.9.$$

Exercise 36 ***(2.8-2)*** *Similar ao anterior. Façam!*

Exercise 37 ***(2.9-1)*** *A equação relacionada com os parâmetros estequiométricos é*

$$\nu_{C_3H_8} = -1, \quad \nu_{H_2} = -2, \quad \nu_{CH_4} = 3$$

e com o fator de proporcionalidade dN' temos

$$dS = -\frac{dN'}{T}\left[-\mu_{C_3H_8} - 2\mu_{H_2} + 3\mu_{CH_4}\right] = 0$$

de modo que reproduzimos a equação

$$P^{(1)} + 2P^{(2)} = 3P^{(3)},$$

só que em termos dos potenciais químicos.

Chapter 3

Relações Formais e Sistemas Exemplares

3.1 Quinta Aula: (02/04/2008)

3.1.1 A equação de Euler:

Estamos interessados agora em explorar as propriedades matemáticas das equações fundamentais. Basicamente, interessa-nos encontrar formas pelas quais possamos obter as equações fundamentais a partir das informações sobre as equações de estado.

Uma primeira ferramenta importante nesse sentido é a equação de Euler, que se utiliza da propriedade de homogeneidade de primeira ordem que as equações fundamentais possuem. Assim, de

$$U\left(\lambda S, \lambda V, \{\lambda N_i\}\right) = \lambda U\left(S, V, \{N_i\}\right),$$

temos, por diferenciação com relação a λ,

$$\frac{\partial U}{\partial\left(\lambda S\right)}\frac{\partial\left(\lambda S\right)}{\partial\lambda} + \frac{\partial U}{\partial\left(\lambda V\right)}\frac{\partial\left(\lambda V\right)}{\partial\lambda} + \sum_{i=1}^{r}\frac{\partial U}{\partial\left(\lambda N_i\right)}\frac{\partial\left(\lambda N_i\right)}{\partial\lambda} = U\left(S, V, \{N_i\}\right)$$

de modo que

$$\frac{\partial U}{\partial\left(\lambda S\right)}S + \frac{\partial U}{\partial\left(\lambda V\right)}V + \sum_{i=1}^{r}\frac{\partial U}{\partial\left(\lambda N_i\right)}N_i = U\left(S, V, \{N_i\}\right)$$

e como a equação vale para qualquer valor de λ, colocando $\lambda = 1$ temos

$$U\left(S, V, \{N_i\}\right) = \frac{\partial U}{\partial S}S + \frac{\partial U}{\partial V}V + \sum_{i=1}^{r}\frac{\partial U}{\partial N_i}N_i$$

ou ainda

$$U\left(S,V,\{N_i\}\right)=TS-PV+\sum_{i=1}^{r}\mu_i N_i, \tag{3.1}$$

que é a equação de Euler.

Na representação entrópica, usando as mesmas idéias, ficamos com

$$S\left(U,V,\{N_i\}\right)=\frac{1}{T}U+\frac{P}{T}V-\sum_{i=1}^{r}\frac{\mu_i}{T}N_i, \tag{3.2}$$

como pode ser visto também isolando-se S na representação de energia.

3.1.2 A relação de Gibbs-Duhem:

Uma outra relação que nos auxilia no processo de investigação das propriedades matemáticas das equações fundamentais (e, portanto, dos sistemas termodinâmicos em geral), é a chamada relação de Gibbs-Duhem, mostrando que as variáveis intensivas não são todas independentes umas das outras.

A existência de dependência pode ser compreendida a partir a penas de uma simples contagem das variáveis e equações associadas ao problema termodinâmico e é, de fato, uma conseqüência direta da propriedade de homogeneidade de primeira ordem que estas equações possuem. No caso de um sistema com apenas uma componente (tipo de partícula), a equação fundamental pode ser escrita na forma

$$u=u\left(s,v\right),$$

onde o número de moles N foi 'embutido' nas variáveis u,s e v exatamente por conta da propriedade de homogeneidade (todos podem ser divididos sem problema pela variável extensiva N). Mas então os três parâmetros intensivos devem ser, igualmente, funções de apenas s e v. Entretanto, temos três equações para os parâmetros intensivos e dois parâmetros intensivos: isto implica que deve haver uma relação entre T,P e μ, obtida por eliminação das variáveis s,v do problema usando-se as equações das variáveis intensivas. O mesmo argumento se aplica para sistema com várias componentes, sendo que, neste caso, adota-se simplesmente a escolha de 'normalizar' cada uma das variáveis extensivas usando-se o número de moles de uma das componentes. De fato, como os parâmetros intensivos são homogêneos de ordem zero, temos que

$$T\left(U,V,\{N_i\}\right)=T\left(\lambda U,\lambda V,\lambda N_1,\lambda N_2,\ldots,\lambda N_r\right)$$

(e o mesmo para as outras equações de estado) e escolhendo $\lambda=N_j^{-1}$, teremos que cada parâmetro intensivo depende de $(r+2)-1$ variáveis extensivas, havendo, entretanto, $(r+2)$ parâmetros intensivos (ou equações de estado).

Evidentemente, o tipo de relação que existe entre os parâmetros intensivos dependerá do sistema em questão. Há, entretanto, uma relação que vale para

qualquer sistema, visto ser baseada na própria equação de estado na sua representação matemática. Se tomamos a equação de Euler e tomamos sua diferencial, temos

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j + \sum_{j=1}^{r} N_j d\mu_j$$

e, como sabemos que

$$dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j$$

concluímos pela equação de Gibbs-Duhem, dada por

$$SdT - VdP + \sum_{j=1}^{r} N_j d\mu_j = 0.$$

No caso de um sistema com apenas uma componente, temos imediatamente

$$d\mu = -sdT + vdP,$$

representando de modo imediato a relação entre as variações dos parâmetros intensivos.

O número de parâmetros intensivos capazes de variação independente é chamado o número de graus de liberdade termodinâmico do sistema. Assim, um sistema simples com r componentes tem, como já ressaltamos, $(r+2)-1$ graus de liberdade termodinâmicos.

Toda a discussão poderia ter sido feita na representação entrópica; nela a relação de Gibbs-Duhem fica

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{i=1}^{r} N_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = 0.$$

3.1.3 Sumário da Estrutura Formal:

Ficamos, então, com a seguinte estrutura formal para nossos estudos de termodinâmica:

1. Temos uma *equação fundamental* (normalmente desconhecida), que contém **toda** a informação termodinâmica sobre o sistema e que pode ser escrita na representação de energia como

   $$U = U\left(S, V, N\right)$$

   ou, na representação de entropia como

   $$S = S\left(U, V, N\right).$$

(a) É importante salientar que a equação fundamental precisa estar escrita em termos das variáveis extensivas apenas, sem o concurso de qualquer variável intensiva (a menos, é claro, que a relação da variável intensiva com os parâmetros extensivos esteja já explicitada, pois neste caso se trataria de uma simples substituição das ocorrências da variável intensiva pela sua expressão em termos destes parâmetros extensivos). Isto se torna claro se considerarmos, por exemplo, no caso da temperatura, a equação

$$U = U\left(T, V, N\right),$$

que, dada a definição de temperatura, pode ser escrita como

$$U = U\left(\frac{\partial U}{\partial S}, V, N\right),$$

que é uma **equação diferencial parcial** na variável U. Devemos nos lembrar que uma equação diferencial parcial gera soluções com **formas funcionais indeterminadas**[1] de modo que tal solução não pode implicar em um conhecimento total do sistema, como ocorre com as equações fundamentais.

2. Temos, igualmente, equações de estado, dadas por (representação de energia)

$$\begin{array}{c} T = T\left(U, V, N\right) \\ P = P(U, V, N) \\ \mu_j = \mu_j\left(U, V, N\right) \end{array},$$

também dadas segundo uma dependência nas variáveis extensivas.

(a) Todas as equações de estado **juntas** implicam no conhecimento exato das propriedades termodinâmicas do sistema (o que pode ser visto pela fórmula de Euler, já que com tais equações podemos simplesmente reescrever a equação fundamental). Nem sempre, entretanto, temos todas estas equações e precisamos, portanto, de métodos para obter uma destas equações em termos das outras.

(b) A equação que nos dá o tipo de dependência entre um dos parâmetros intensivos em termos dos outros (e, portanto, em termos das variáveis extensivas) é a equação de Gibbs-Duhem.

[1] Por exemplo, a equação de onda pode ser escrita como a equação parcial

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0,$$

onde v é a velocidade da onda, x o espaço e t o tempo. As soluções desta equação, o leitor pode verificar, são dadas por **qualquer função** com a dependência funcional

$$f\left(x - vt\right).$$

Assim, há uma indeterminação **naforma funcional** da solução.

(c) Se estamos trabalhando com um sistema com um tipo de partícula apenas, podemos também integrar diretamente a equação

$$du = Tds - Pdv,$$

que é a forma diferencial da equação fundamental em termos dos parâmetros intensivos.

(d) Integrações tanto da equação de Gibbs-Duhem quanto da forma diferencial da equação fundamental, entretanto, darão apenas um resultado em termos de uma constante arbitrária (vinda, evidentemente, da integração).

3.1.4 O Gás Simples Ideal:

Uma vez que já estudamos os elementos matemáticos mais básicos relativos às equações fundamentais, vamos agora estudar alguns exemplos específicos que caracterizam de maneira importante os sistemas termodinâmicos.

O gás simples ideal é caracterizado pelas duas equações de estado

$$PV = NRT$$

e

$$U = cNRT,$$

onde c é um número que depende das características dos gases: vale 3/2 para gases monoatômicos a temperaturas relativamente baixas (k_BT pequeno comparado com energias eletrônicas de excitação), ou 5/2 para alguns gases diatômicos ou mesmo 7/2 para gases diatômicos a temperaturas mais altas (da ordem de milhares de Kelvins).

As equações de estado acima podem ser usadas para se obter a equação fundamental por qualquer uma das formas apresentadas anteriormente. Podemos escrever:

$$\frac{1}{T} = \frac{cNR}{U} = \frac{cR}{u}, \quad \frac{P}{T} = \frac{RN}{V} = \frac{R}{v}$$

e integrar diretamente a equação de Gibbs-Duhem

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right),$$

substituindo o resultado na equação de Euler

$$S = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N.$$

Temos que

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = -cRu^{-2}, \quad d\left(\frac{P}{T}\right) = -Rv^{-2}$$

de modo que

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -cR\frac{du}{u} - R\frac{dv}{v},$$

que pode ser integrada termo-a-termo devido à sua característica particular (muito rara, aliás), dando

$$\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_0}{T_0} = -cR\ln\frac{u}{u_0} - R\ln\frac{v}{v_0}$$

de modo que

$$S = Ns_0 + NR\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)}\right], \tag{3.3}$$

onde

$$s_0 = (c+1)\,R - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0.$$

Uma outra forma de obter o mesmo resultado seria simplesmente integrar a equação

$$ds = \frac{1}{T}du + \left(\frac{P}{T}\right)dv,$$

dando

$$s = s_0 + cR\ln\left(\frac{u}{u_0}\right) + R\ln\left(\frac{v}{v_0}\right), \tag{3.4}$$

que é equivalente à anterior por uma simples definição de s_0, que é uma constante.

Uma mistura de dois ou mais gases ideias (chamado de gás ideal simples multicomponente) é caracterizado por uma equação fundamental que pode ser escrita como

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j\right) R\ln\frac{T}{T_0} + \sum_j N_j R\ln\left(\frac{V}{N_j v_0}\right), \quad U = \left(\sum_j N_j c_j\right) RT,$$

onde a temperatura funciona como um parâmetro que, uma vez eliminado (é um parâmetro intensivo e não pode aparecer na equação fundamental), nos fornece a equação fundamental na forma $S = S\left(U, V, \{N_i\}\right)$.

A comparação desta equação com a equação (3.3) ou, mais diretamente, com (3.4), indica o resultado conhecido como *teorema de Gibbs*.

Theorem 38 *(de Gibbs) A entropia de uma mistura de gases ideais é a soma das entropias que cada gás teria se ele sozinho ocupasse o volume V à temperatura T.*

Proof. A prova do teorema de Gibbs pode ser feita através de um experimento mental simples, que o leitor deve considerar a partir do texto do livro do Callen. ■

Se escrevermos a equação da entropia na forma

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j \right) R \ln \frac{T}{T_0} + NR \ln \left(\frac{V}{N v_0} \right) - R \sum_j N_j \ln \frac{N_j}{N},$$

então o último termo é chamado de *mistura de entropia* e representa a diferença nas entropias entre aquela de uma mistura de gases e aquela de uma coleção de gases separados, cada um à mesma temperatura e à mesma densidade da mistura original $N_j/V_j = N/V$.

3.2 Sexta Aula: (07/04/2008)

3.2.1 O fluido ideal de Van der Waals:

Gases reais raramente satisfazem as equações de estado apresentadas na seção anterior, exceto em limites de baixa densidade, de modo que temos que procurar aperfeiçoar o modelo. Uma maneira de fazê-lo é apelando para uma análise estatística (em termos de corpúsculos se chocando com as paredes do recipiente, etc.) que se encontra *fora* do campo da termodinâmica, mas que pode, neste momento, nos ajudar a conhecer uma outra caracterização de sistemas termodinâmicos, a título de exemplificação.

A equação de Van der Waals decorre da percepção de que, na dedução físico-estatística da equação

$$P = \frac{NRT}{V}$$

faz-se a hipótese de que as partículas são todas de volume zero (puntuais). Se assumirmos que cada uma delas tem um volume b, então é razoável trocar o volume total V pelo volume corrigido $V - Nb$. Da mesma maneira, quando temos as partículas dentro de um recipiente, aquelas que estão próximas do centro do recipiente sofrem forças de todas as outras que tendem, pelo seu caráter randômico, a se anular; aquelas que se encontram próximas das paredes, entretanto, sofrem a atuação maior das partículas que estão do lado oposto ao da parede e isso tende a alterar a força com que colidem com a parede (a pressão, portanto). A diminuição da pressão deve ser, nessa perspectiva, proporcinoal ao número de *pares* de moléculas ou proporcional a $\left(1/v^2\right)$, uma vez que quando o volume vai para infinito, a correção deve desaparecer. Assim, a equação de estado procurada é

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}.$$

Os parâmetros a e b dependem, evidentemente, do sistema específico considerado.

Já sabemos que devemos ter uma outra equação de estado para acessar o conteúdo da equação fundamental (a menos de uma constante). No caso de apenas um mole (equações molares) faz sentido procurar pela equação *térmica* de estado (a que envolve a temperatura). Não podemos usar a equação térmica

dos gases ideais, pois ela não é compatível com a equação anterior. Devemos, então, procurar a expressão mais simples que possa servir para uma equação de estado térmica, compatível com a equação de Van der Waals.

O aparecimento da temperatura na equação da pressão implica que podemos resolver este problema na representação entrópica, pois temos

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a^2}{v^2}\frac{1}{T}$$

e, desde que

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv,$$

devemos procurar por

$$\frac{1}{T} = f\left(u, v\right),$$

representando a segunda equação de estado. *A compatibilidade* entre esta equação procurada e a equação para a pressão se dá a partir da exigência que ds seja uma diferencial exata, de modo que

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{T}\right)_u = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{P}{T}\right)_v,$$

visto que isso implicaria em

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u} = \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v}.$$

Assim, temos que

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{T}\right)_u = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{P}{T}\right)_v = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2}\frac{1}{T}\right)_v = -\frac{a}{v^2}\frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{1}{T}\right)_v,$$

uma condição que pode ser escrita como

$$-v^2\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{T}\right)_u = a\frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{1}{T}\right)_v$$

e como

$$\frac{\partial f}{\partial\left(1/v\right)} = \frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial\left(1/v\right)} = \frac{\partial f}{\partial v}\frac{1}{\partial\left(1/v\right)/\partial v} = \frac{\partial f}{\partial v}\frac{1}{-1/v^2} = -v^2\frac{\partial f}{\partial v},$$

temos que

$$\frac{\partial}{\partial(1/v)}\left(\frac{1}{T}\right)_u = \frac{\partial}{\partial\left(u/a\right)}\left(\frac{1}{T}\right)_v,$$

de modo que $1/T$ deve ser uma função que se relaciona com as variáveis $1/v$ e u/a segundo a mesma dependência funcional. A maneira mais simples é dada por

$$\frac{1}{T} = \frac{cR}{u + a/v},$$

visto que esta equação tende para aquela do gás ideal se fizermos $v \to \infty$ (que é a assunção básica do gás ideal). Assim, temos as duas equações de estado

$$\begin{aligned} \frac{P}{T} &= \frac{R}{v-b} - \frac{acR}{uv^2+av} \\ \frac{1}{T} &= \frac{cR}{u+a/v} \end{aligned}$$

que podem ser usadas para se obter a equação fundamental por integração direta de

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dV = \frac{cR}{u+a/v}du + \left(\frac{R}{v-b} - \frac{acR}{uv^2+av}\right)dv.$$

A integração pode ser feita se notarmos que, para ter o primeiro termo à direita, devemos contar com o fator

$$cR\ln\left(u+a/v\right) + f(v)$$

que, derivado com relação ao volume v, fica

$$-\frac{cR}{u+a/v}\frac{a}{v^2}dv + f'\left(v\right)dv = \left(\frac{R}{v-b} - \frac{acR}{uv^2+av}\right)dv,$$

de modo que

$$f\left(v\right) = R\ln\left(v-b\right)$$

e assim

$$ds = d\left[cR\ln\left(u+a/v\right) + R\ln\left(v-b\right)\right] = d\left\{R\ln\left[\left(u+a/v\right)^c\left(v-b\right)\right]\right\},$$

ou seja

$$s = R\ln\left[\left(u+a/v\right)^c\left(v-b\right)\right] + s_0,$$

ou seja,

$$S = Ns_0 + NR\ln\left[\left(u+a/v\right)^c\left(v-b\right)\right].$$

Gases reais *também* não constumam ser representados quantitativamente de forma correta pela equação de Van der Waals, visto que considerações estatísticas mostram que deve haver mais termos na expansão, sendo a equação de Van der Waals uma primeira aproximação. Entretanto, a equação de Van der Waals fornece bons resultados *qualitativos* para muitos sistemas termodinâmicos reais.

3.2.2 Radiação Eletromagnética:

Se considerarmos uma cavidade vazia de corpúsculos materiais, com as paredes mantidas à temperatura T, então ainda haverá na cavidade energia eletromagnética. Este sistema possui equações de estado empíricas dadas pela lei de Stefan-Boltzmann

$$U = bVT^4$$

e

$$P = \frac{U}{3V},$$

onde $b = 7.56 \times 10^{-16} J/m^3 K^4$ que pode ser calculado a partir de princípios mais básicos fora do escopo da termodinâmica.

Deve-se notar que não se faz menção ao número N, que seria o número de fótons. De fato, não há, neste sistema, qualquer número N que seja conservada e pelo qual possamos contar as partículas no interior da cavidade[2]. Toda a equação fundamental deve ser escrita apenas em termos de U e V, portanto. Na representação de entropia, devemos ter

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= b^{1/4} V^{1/4} U^{-1/4} \\ \frac{P}{T} &= \frac{1}{3} b^{1/4} U^{3/4} V^{-3/4} \end{aligned}$$

de modo que

$$\begin{aligned} dS &= b^{1/4} V^{1/4} U^{-1/4} dU + \frac{1}{3} b^{1/4} U^{3/4} V^{-3/4} dV \\ &= \frac{4}{3} b^{1/4} d\left(U^{3/4} V^{1/4}\right) = d\left(\frac{4}{3} b^{1/4} U^{3/4} V^{1/4}\right) \end{aligned}$$

de modo que a equação fundamental fica

$$S = \frac{4}{3} b^{1/4} U^{3/4} V^{1/4}.$$

3.2.3 A barra de borracha:

A termodinâmica pode ajudar também a encontrar equações macroscópicas relativamente simples baseadas em algumas poucas observações experimentais para alguns sistemas em que comparece a noção de calor. Um exmplo disso é a barra de borracha; nesse sistema temos duas variáveis relevantes: o comprimento da barra (L) e a energia interna (U) associada a ela (os parâmetros extensivos) com as variáveis internas 'conjugadas' dadas pela tensão τ e a temperatura T. O comprimento L é análogo ao volume V em sistemas usuais, enquanto que a tensão τ é análoga à pressão $-P$.

Experimentalmente, sabe-se que a energia interna *não* depende do comprimento da barra de borracha (que não seja o comprimento inicial da mesma) e é linear com a temperatura — para ordens de temperatura que não rompam o limite de elasticidade da barra—, de modo que

$$U = cL_0 T,$$

[2] Neste sistema, microscopicamente, fótons são constantemente absorvidos pela parede e criados por ela de maneira que há apenas um número médio de fótons envolvidos, não um número exato (conservado) dos mesmos.

onde c é uma constante. A tensão, também experimentalmente, é vista se comportar *linearmente com o comprimento*, de modo que

$$\tau = bf(T)\frac{L - L_0}{L_1 - L_0},$$

onde b é uma constante, L_1 representa o limite elástico da barra, e $f(T)$ é uma função de T só restringida pela necessidade de se ter consistência termodinâmica. Assim, temos que

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{\tau}{T}dL = \frac{cL_0}{U}dU - \frac{bf(T)}{T}\frac{L - L_0}{L_1 - L_0}dL.$$

Assim, para que dS seja uma diferencial exata, temos que ter

$$\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{1}{T}\right)_U = -\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{bf(T)}{T}\frac{L - L_0}{L_1 - L_0}\right)_L$$

e como o primeiro membro é zero, basta colocar $f(T) = T$ para obter consistência $(0 = 0)$. Assim, temos

$$\frac{\tau}{T} = b\frac{L - L_0}{L_1 - L_0}, \quad \frac{1}{T} = \frac{cL_0}{U}$$

e ficamos com

$$dS = \frac{cL_0}{U}dU - b\frac{L - L_0}{L_1 - L_0}dL = d\left[cL_0 \ln(U/U_0) - \frac{b(L - L_0)^2}{2(L_1 - L_0)}\right]$$

e assim

$$S = S_0 + cL_0 \ln(U/U_0) - \frac{b(L - L_0)^2}{2(L_1 - L_0)},$$

que é a equação fundamental do sistema.

3.2.4 Sistemas Magnéticos:

Nem sempre os sistemas termodinâmicos se ajustam de maneira tão tranqüila a *todos* os elementos que estivemos apresentando até aqui. Alguns sistemas podem possuir certas idiossincrasias que impedem uma ou outra aplicação imediata de certa característica do formalismo. Os sistemas magnéticos possuem uma tal idiossincrasia e podem ser utilizados para exemplificar esta questão. Estamos interessados aqui nos sistemas para- e diamagnéticos, que só se magnetizam na presença de campos externos.

Nestes casos, devemos considerar nosso sistema termodinâmico como constituindo de uma amostra colocada em um campo magnético externo B_e e respondendo a este campo segundo o seu *momento magnético* I. Assim, escolhendo uma simetria apropriada, a variável I cumpre o papel de variável extensiva e

o campo B_e cumpre papel de sua variável intensiva conjugada, de modo que nossa equação fundamental deve ser escrita como

$$U = U\left(S, V, I, N\right), \tag{3.5}$$

em termos apenas das variáveis extensivas, como já sabemos, e portanto

$$B_e = \left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_{S,V,N}.$$

As unidades são: o tesla (T) para o campo magnético B_e e o Joule/Tesla (J/T) para o momento magnético. Note que nossa definição de sistema termodinâmico implica que a energia interna U se refere apenas ao sistema material, de modo que a *energia total* do sistema é dada, de fato, por

$$U_T = U + \frac{1}{2}\mu_0^{-1} B_e^2 V,$$

onde o segundo termo leva em consideração a energia armazenada no campo magnético no volume V.

Com uma equação fundamental como a mostrada em (3.5) temos uma equação de Euler

$$U = TS - PV + B_e I + \mu N$$

que é sempre uma relação que envolve o produto das variáveis extensivas do problema pelas variáveis intensivas conjugadas; e uma relação de Gibbs-Duhem

$$SdT - VdP + IdB_e + Nd\mu = 0,$$

que é uma equação que relaciona as variáveis intensivas do problema a partir da maneira como elas estão escritas em termos das variáveis extensivas.

A especificidade dos sistemas termodinâmicos magnéticos é que não há qualquer parede restritiva com relação ao momento magnético, de modo que o momento magnético é uma variável que deve sempre ser considerada como não restrita. De qualquer forma, as idéias que já vimos apresentando se aplicam sem grandes modificações e podemos, a título de exemplificação, explicitar uma equação fundamental para sistemas paramagnéticos na forma

$$U = NRT_0 \exp\left[\frac{S}{NR} + \frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right].$$

3.2.5 Segundas derivadas e propriedades materiais:

As primeiras derivadas das variáveis extensivas termodinâmicas mostraram-se importantes para a constituição das diversas equações de estado e a conseqüente definição das variáveis intensivas importantes. Temos também uma série de segundas derivadas nestes mesmos parâmetros que representam propriedades experimentalmente observáveis dos diversos materiais e possuem, portanto, grande interesse físico. Temos, portanto:

1. O **coeficiente de expansão térmica**, definido como

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

que representa a resposta do volume do sistema a um aumento ou diminuição da temperatura, mantida a pressão constante (e o número de moles);

2. A **compressibilidade térmica**, definida como

$$k_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$

que representa a resposta do volume do sistema a uma alteração na pressão, mantida a temperatura constante (e o número de moles);

3. A **capacidade térmica molar a pressão constante**, definida como

$$C_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{N}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_P$$

que representa a resposta do aumento ou diminuição da quantidade de calor no sistema em função da alteração na temperatura do mesmo, mantida a pressão constante (e o número de moles).

Há, ainda, muitos outros coeficientes que representam respostas importantes dos sistemas termodinâmicos a alterações em suas variáveis, entretanto, como se verá mais à frente, estes outros coeficientes estão vinculados aos que aqui apresentamos por relações formais. De fato, a título de exemplo, é fácil mostrar que vale

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V.N} \tag{3.6}$$

uma vez que representam simplesmente a identidade formal

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_N = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)_N$$

como se pode facilmente identificar a partir de

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}.$$

Note que, na equação (3.6), ambos os termos possuem interpretações físicas imediatas: o lado direito representa a mudança de temperatura associada a uma expansão adiabática do volume, enquanto que a outra representa uma alteração da pressão quando se introduz calor no sistema, mantendo-se o volume constante. *Que essas duas grandezas sejam iguais é algo absolutamente não trivial e pode ser considerado um primeiro triunfo da teoria.*

Há, como já dissemos, outros coeficientes que possuem com os que já definimos relações matemáticas explícitas. Assim, para exemplificar, já que trataremos desse tópico mais adiante, pode-se mostrar que, se definimos a compressibilidade adiabática como sendo

$$k_S = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s$$

e a capacidade térmica molar a volume constante como sendo

$$C_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v,$$

então pode-se mostrar que valém as relações

$$C_P = C_v + \frac{TV\alpha^2}{Nk_T}, \quad k_T = k_S + \frac{TV\alpha^2}{NC_P}.$$

Por agora, basta conhecermos os três coeficientes básicos apresentados no início da seção e sabermos que existem outros coeficientes, bem como relações entre eles.

3.3 Exercícios do Capítulo:

Exercise 39 ***(3.1-1)*** *Tomemos a primeira, como exemplo. Temos*

$$S = A\left(NUV\right)^{1/3},$$

que sugere a representação entrópica, de modo que

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{3}A\frac{(NV)^{1/3}}{U^{2/3}}, \quad \frac{P}{T} = \frac{1}{3}A\frac{(NU)^{1/3}}{V^{2/3}}, \quad \frac{\mu}{T} = \frac{1}{3}A\frac{(UV)^{1/3}}{N^{2/3}}$$

de modo que

$$S = \left(\frac{1}{3}A\frac{(NV)^{1/3}}{U^{2/3}}\right)U + \left(\frac{1}{3}A\frac{(NU)^{1/3}}{V^{2/3}}\right)V + \left(\frac{1}{3}A\frac{(UV)^{1/3}}{N^{2/3}}\right)N$$

que, uma vez feitas as simplificações, reproduz a expressão original, evidentemente.

Exercise 40 ***(3.2-1)*** *Temos a equação de estado*

$$U = A\frac{S^4}{NV^2}.$$

Podemos encontrar a relação entre T, P e μ obtendo as equações de estado e eliminando as variáveis extensivas: fazendo isto, temos

$$T = 4A\frac{S^3}{NV^2}, \quad P = 2A\frac{S^4}{NV^3}, \quad \mu = -A\frac{S^4}{N^2V^2},$$

ou ainda

$$T = 4A\frac{s^3}{v^2}, \quad P = 2A\frac{s^4}{v^3}, \quad \mu = -A\frac{s^4}{v^2},$$

de modo que

$$\frac{P}{T^2} = \frac{2A\frac{s^4}{v^3}}{16A^2\frac{s^6}{v^4}} = \frac{1}{8A}\frac{v}{s^2}$$

e, portanto,

$$-\frac{1}{64A}\left(\frac{T^2}{P}\right)^2 = -A\frac{s^4}{v^2} = \mu.$$

Assim

$$\mu = -\frac{1}{64A}\frac{T^4}{P^2}.$$

Exercise 41 ***(3.3-1)*** *Temos que*

$$T = 3A\frac{s^2}{v}, \quad P = \frac{As^3}{v^2},$$

com A uma constante. Podemos encontrar a equação fundamental encontrando, primeiramente, a função que descreve o potencial químico. Temos que a representação está dada com a energia como variável dependente (já que é a entropia que aparece nas equações de estado, indicando que a entropia é que é considerada a variável independente), assim

$$d\mu = Tds - Pdv$$

e temos

$$d\mu = -\left[3A\frac{s^2}{v}ds - A\frac{s^3}{v^2}dv\right] = -d\left(\frac{As^3}{v}\right),$$

de modo que

$$\mu = -As^3v^{-1} + \mu_0;$$

A equação fundamental fica, portanto, dada pela fórmula de Euler como

$$U = TS - PV + \mu N,$$

ou

$$U = 3A\frac{S^3}{NV} - A\frac{S^3}{NV} - A\frac{S^3}{NV} + N\mu_0$$

ou

$$U = A\frac{S^3}{NV} + N\mu_0.$$

Poderíamos também obter a equação fundamental a partir da integração direta da forma molar da equação fundamental, dada por

$$du = Tds - Pdv,$$

dando

$$du = 3A\frac{s^2}{v}ds - A\frac{s^3}{v^2}dv = d\left(A\frac{s^3}{v}\right)$$

de modo que

$$u = A\frac{s^3}{v} + u_0$$

ou ainda

$$U = A\frac{S^3}{NV} + Nu_0.$$

Exercise 42 ***(3.3-2)*** *Temos que*

$$U = PV, \quad P = BT^2$$

de modo que

$$T^2 = \frac{U}{BV}$$

e, portanto,

$$\frac{1}{T} = \sqrt{\frac{BV}{U}}.$$

Assim, temos também que

$$\frac{P}{T} = \frac{U}{V} \times \sqrt{\frac{BV}{U}} = \sqrt{\frac{BU}{V}},$$

de modo que agora ***temos as equações de estado escritas apenas em termos das variáveis extensivas****. Podemos escrever ainda sua forma molar como*

$$\frac{1}{T} = \sqrt{\frac{Bv}{u}}, \quad \frac{P}{T} = \sqrt{\frac{Bu}{v}}$$

e obter a equação fundamental integrando

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv$$

para obter

$$ds = B^{1/2}v^{1/2}u^{-1/2}du + B^{1/2}u^{1/2}v^{-1/2}dv = d\left(2B^{1/2}u^{1/2}v^{1/2}\right)$$

de modo que

$$s = 2B^{1/2}u^{1/2}v^{1/2} + s_0$$

ou, ainda

$$S = 2B^{1/2}U^{1/2}V^{1/2} + Ns_0.$$

Exercise 43 ***(3.3-3)*** *Temos que*

$$P = -\frac{NU}{NV - 2AVU}, \quad T = 2C\frac{U^{1/2}V^{1/2}}{N - 2AU}e^{AU/N}$$

e queremos encontrar a equação de estado. Escrevemos, primeiramente

$$P = -\frac{1}{V}\frac{NU}{N - 2AU}$$

para obter, por divisão,

$$\frac{P}{T} = \left[-\frac{2CV^{3/2}e^{AU/N}}{NU^{1/2}}\right]^{-1} = -\frac{u^{1/2}}{2Cv^{3/2}}e^{-Au}$$

e também

$$\frac{1}{T} = \frac{1 - 2Au}{2Cu^{1/2}v^{1/2}}e^{-Au}$$

para ficarmos com a equação

$$ds = \frac{1}{2C}\left[\frac{1 - 2Au}{u^{1/2}v^{1/2}}e^{-Au}du - \frac{u^{1/2}}{v^{3/2}}e^{-Au}dv\right] = \frac{1}{C}d\left(u^{1/2}v^{-1/2}e^{-Au}\right),$$

de modo que

$$s = \frac{u^{1/2}v^{-1/2}}{C}e^{-Au} + s_0$$

e, portanto,

$$S = \frac{NU^{1/2}V^{-1/2}}{C}e^{-AU/N} + Ns_0.$$

Exercise 44 ***(3.3-4)*** *Agora temos que*

$$u = \frac{3}{2}Pv, \quad u^{1/2} = BTv^{1/3}$$

de modo que

$$\frac{1}{T} = B\frac{v^{1/3}}{u^{1/2}}, \quad \frac{P}{T} = \frac{2}{3}B\frac{u^{1/2}}{v^{2/3}}$$

de modo que

$$ds = B\left[v^{1/3}u^{-1/2}du + \frac{2}{3}u^{1/2}v^{-2/3}dv\right] = d\left(2Bu^{1/2}v^{1/3}\right)$$

e assim

$$s = 2Bu^{1/2}v^{1/3} + s_0,$$

ou ainda

$$S = 2BU^{1/2}V^{1/3}N^{1/6} + Ns_0.$$

Exercise 45 ***(3.4-2)*** *Temos que*

$$P = \frac{NRT}{V}, \quad U = 3/2NRT$$

e também temos que

$$dU = TdS - PdV = -PdV,$$

visto que, neste caso, trata-se de uma compressão adiabática. Assim, podemos escrever

$$U = \frac{3}{2}PV,$$

de modo que

$$dU = \frac{3}{2}PdV - \frac{3}{2}VdP = -PdV$$

e, portanto,

$$5\frac{dV}{V} = 3\frac{dP}{P}$$

ou, integrando,

$$PV^{5/3} = const.$$

Note ainda que

$$\exp\left[\frac{2\left(s-s_0\right)}{3R}\right] = \frac{u}{u_0}\left(\frac{v}{v_0}\right)^{2/3} = \frac{\frac{3}{2}Pv}{u_0}\left(\frac{v}{v_0}\right)^{2/3} = \frac{3}{2}\frac{Pv^{5/3}}{u_0 v_0^{2/3}}$$

e assim

$$Pv^{5/3} = \frac{2}{3}u_0 v_0^{2/3} e^{2(s-s_0)/3R}$$

ou ainda

$$Pv^{5/3} = \frac{2}{3}\frac{3}{2}P_0 v_0 v_0^{2/3} e^{2(s-s_0)/3R} = \left(P_0 v_0^{5/3} e^{-2s_0/3R}\right) e^{2s/3R},$$

como apresentado no livro.

Exercise 46 ***(3.4-3)*** *Temos que (para 2 moles)*

$$T_0 = 0^0 C, \quad V_0 = 45 \times 10^{-3} m^3, \quad T_f = -50^0 C.$$

A pressão inicial é

$$P_0 V_0 = NRT_0$$

e, portanto,

$$P_0 = \frac{2 \times 8.314 \times 273}{45 \times 10^{-3}} = 100.8765 \times 10^3 Pa = 0.10087 MPa.$$

O volume final pode ser dado a partir de

$$Pv^{5/3} = P_0 v_0^{5/3}$$

e

$$Pv = RT$$

de modo que (dividindo uma equação pela outra) (note a divisão por $N = 2$ em v_0)

$$v_f^{2/3} = \frac{P_0 v_0^{5/3}}{RT_f} = \frac{100.8765 \times 10^3 \times \left(45 \times 10^{-3}/2\right)^{5/3}}{8.314 \times (273 - 50)} = 0.097569$$

e, portanto,

$$v_f = 0.030476$$

e assim

$$V_f = 0.0609535 = 61 \times 10^{-3} m^3.$$

Exercise 47 ***(3.4-4)*** *Façamos a integral do trabalho mecânico:*

$$W_M = -\int_{V_0}^{V} PdV = -\int_{V_0}^{V} \frac{P_0 v_0^{5/3}}{v^{5/3}} dv = -\frac{2}{3} \left. \frac{P_0 v_0^{5/3}}{v^{2/3}} \right|_{v_0}^{v_f} = -\frac{2}{3} \frac{P_0 v_0^{5/3}}{v^{2/3}} + \frac{2}{3} P_0 v_0$$

e o trabalho final do exercício anterior fica

$$\begin{aligned} W_M &= -\frac{3}{2} \frac{\left(100.8765 \times 10^3\right) \left(45 \times 10^{-3}/2\right)^{5/3}}{\left(61/2 \times 10^{-3}\right)^{2/3}} + \frac{3}{2} \left(100.8765 \times 10^3\right) \left(45 \times 10^{-3}/2\right) \\ &= -2779.620900 + 3404.581875 = 624.960975 \end{aligned}$$

de modo que o trabalho ***por número de moles*** *é dado como acima. A energia inicial pode ser calculada facilmente como*

$$U_0 = \frac{3}{2} NRT_0 = 1.5 \times 2 \times 8.314 \times 273 = 6809.1660$$

e a energia final

$$U_f = \frac{3}{2} NRT_f = 5562.0660$$

de modo que

$$\Delta U = 5562.0660 - 6809.1660 = 1247.1 J$$

O trabalho ***total*** *é $NW_M = 1249.9 J$, sendo a diferença fruto das simplificações nas casas decimais.*

Exercise 48 ***(3.4-5)*** *Há uma relação*

$$T = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\eta} T_0.$$

O trabalho feito sobre o gás para comprimi-lo até um volume $V_1 < V_0$ é

$$W_M = -\int_{V_0}^{V_1} PdV = -\int_{V_0}^{V_1} \frac{NRT}{V} dV = -\frac{NR}{V_0^{\eta}} T_0 \int_{V_0}^{V_1} V^{\eta - 1} dV = -\frac{NRT_0}{\eta V_0^{\eta}} V^{\eta} \Big|_{V_0}^{V_f}$$

e, portanto,

$$W_M = \frac{NRT_0}{\eta}\left[1 - \left(\frac{V_f}{V_0}\right)^{\eta}\right]. \tag{3.7}$$

A variação de energia do gás fica

$$U_0 = \frac{3}{2}NRT_0, \quad U_f = \frac{3}{2}NRT_f = \frac{3}{2}NRT_0\left(\frac{V_f}{V_0}\right)^{\eta}$$

de modo que

$$\Delta U = \frac{3}{2}NRT_0\left[\left(\frac{V_f}{V_0}\right)^{\eta} - 1\right].$$

O calor transferido ao gás é simplesmente

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W = NRT_0\left(\frac{1}{\eta}\text{-}\frac{3}{2}\right)\left[1 - \left(\frac{V_f}{V_0}\right)^{\eta}\right],$$

de modo que $\Delta Q = 0$ se $\eta = 2/3$. Também podemos calcular o calor transferido integrando diretamente a relação

$$dQ = TdS,$$

mas para isso precisamos explicitar T em termos de S (ou vice-versa). Temos, entretanto, que

$$T\Delta S = dU + PdV = \Delta U + \Delta W$$

como antes.

Exercise 49 ***(3.4-6)*** *Partimos da relação*

$$S = Ns_0 + NR\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{c}\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)}\right]$$

para obter

$$\begin{array}{c} \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_* = c\frac{NR}{U} \\ \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_* = \frac{NR}{V} \\ \frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_* = R\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{c}\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)}\right] - R(c+1) \end{array}.$$

Exercise 50 ***(3.4-7)*** *Temos que*

$$\begin{array}{c} S = N_1 s_{1,0} + N_2 s_{2,0} + (N_1 c_1 + N_2 c_2) R\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \\ N_1 R\ln\left(\frac{V}{N_1 v_0}\right) + N_2 R\ln\left(\frac{V}{N_2 v_0}\right) \end{array},$$

com

$$U = (N_1 c_1 + N_2 c_2) RT.$$

A equação de estado, eliminado o termo paramétrico da temperatura, fica

$$S = N_1 s_{1,0} + N_2 s_{2,0} + (N_1 c_1 + N_2 c_2) R \ln\left(\frac{U}{U_0}\frac{(N_{1,0}c_1+N_{2,0}c_2)}{(N_1 c_1+N_2 c_2)}\right) + N_1 R \ln\left(\frac{V}{N_1 v_0}\right) + N_2 R \ln\left(\frac{V}{N_2 v_0}\right)$$

e temos as equações de estado:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{N_1 c_1 + N_2 c_2}{U} R \\ \frac{P}{T} &= \frac{N_1+N_2}{V} R \\ \frac{\mu_1}{T} &= -s_{1,0} + Rc_1 + R - c_1 R \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{V}{N_1 v_0}\right) \\ \frac{\mu_2}{T} &= -s_{2,0} + Rc_2 + R - c_2 R \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{V}{N_2 v_0}\right) \end{aligned},$$

e a equação de Euler fica

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu_1}{T}N_1 - \frac{\mu_2}{T}N_2$$

dando

$$\begin{aligned} S = (N_1 c_1 + N_2 c_2) R + (N_1 + N_2) R - \\ N_1 \left[-s_{1,0} + Rc_1 + R - c_1 R \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{V}{N_1 v_0}\right)\right] - \\ N_2 \left[-s_{2,0} + Rc_2 + R - c_2 R \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{V}{N_2 v_0}\right)\right] \end{aligned}$$

que, após as simplificações, fica

$$S = N_1 s_{1,0} + N_2 s_{2,0} + (c_1 N_1 + c_2 N_2) R \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + RN_1 \ln\left(\frac{V}{N_1 v_0}\right) + RN_2 \ln\left(\frac{V}{N_2 v_0}\right)$$

que é exatamente a equação fundamental para esse tipo de sistema termodinâmico.

Exercise 51 ***(3.4-8)*** *Há uma expansão de $V \to \lambda V$, de modo que $V_i = V_0$, $V_f = \lambda V_0$. Queremos saber a razão entre a pressão inicial e a pressão final e a razão entre a temperatura inicial e a temperatura final. Temos que*

$$PV = NRT.$$

A compressão tendo sido adiabática, já sabemos (por exercício anterior) que vale

$$Pv^{5/3} e^{2s/3R} = P_0 v_0^{5/3} e^{2s_0/3R}.$$

A primeira equação indica que

$$\frac{P_f V_f}{P_0 V_0} = \lambda \frac{P_f}{P_0} = \frac{T_f}{T_0}.$$

Mas a expansão sendo adiabática, temos que $s = s_0$, de modo que

$$\frac{P_f}{P_0} = \left(\frac{v_0}{v_f}\right)^{5/3} = \lambda^{-5/3}.$$

Assim,

$$\frac{P_f}{P_0} = \lambda^{-5/3}, \quad \frac{T_f}{T_0} = \lambda^{-2/3}.$$

Exercise 52 ***(3.4-9)*** *Temos gás de He em ambos os tanques. Em cada um deles vale as equações*

$$\begin{aligned} P_1V_1 &= N_1RT_1 \\ P_2V_2 &= N_2RT_2 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} U_1 &= \frac{3}{2}N_1RT_1 \\ U_2 &= \frac{3}{2}N_2RT_2 \end{aligned}$$

Podemos calcular a temperatura inicial de cada um deles com os dados do problema. Assim

$$\begin{aligned} T_1 &= \frac{P_1V_1}{R} = \frac{\left(5\times 10^6\right)\times(0.1)}{8.314} = 60139.524K \\ T_2 &= \frac{P_2V_2}{R} = \frac{\left(6\times 10^6\right)\times(0.15)}{8.314} = 108251.1427K \end{aligned}$$

Com as temperaturas, calculamos as energias iniciais:

$$\begin{aligned} U_1 &= \frac{3}{2}8.314\times 60139.524 = 7.5\times 10^5 J \\ U_2 &= \frac{3}{2}8.314\times 108251.1427 = 1.35\times 10^6 J \end{aligned}$$

No momento que abrimos a válvula conectando ambos os tanques, há o estabelecimento do equilíbrio que, no caso, deve estabelecer

$$\begin{aligned} U &= U_1 + U_2 = 2.1\times 10^6 \\ T_1 &= T_2 \end{aligned}$$

Lembrando que agora há 2 moles no interior do volume total $V = 0.25m^3$, temos que

$$2.1\times 10^6 = \frac{3}{2}2\times 8.314\times T$$

e, portanto,

$$T = 84195.333K$$

A pressão final do sistema deve ser tal que

$$P = \frac{2\times 8.314\times 84195.333}{0.25} = 5.6\times 10^6 Pa.$$

Exercise 53 ***(3.4-10)***

1. (a) *Agora temos o caso de temperaturas iniciais de* $T_1 = 300K$ *e* $T_2 = 350K$ *(nos mesmos volumes). Podemos calcular as pressões iniciais como sendo*

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{\left(5 \times 10^6\right)(0.1)}{8.314 \times 300} = 200.47 \\ N_2 &= \frac{P_2 V_2}{RT_2} = \frac{\left(6 \times 10^6\right)(0.15)}{8.314 \times 350} = 309.29 \end{aligned}$$

de modo que a energia final fica

$$U_f = (N_1 + N_2)RT.$$

As energias iniciais são

$$\begin{aligned} U_1 &= \frac{3}{2} 200.47 \times 8.314 \times 300 = 750018.41 \\ U_2 &= \frac{3}{2} 309.29 \times 8.314 \times 350 = 1350004.45 \end{aligned}$$

e assim

$$U = 2.1 \times 10^6$$

e assim

$$T = \frac{2}{3} \frac{2.1 \times 10^6}{(200.47 + 309.29) \times 8.314} = 330.34K$$

(b) *Se o primeiro tanque contivesse* He *a* $300K$ *e o segundo tanque contivesse um gás diatômico ideal com* $c = 5/2$ *a* $350K$*, então teríamos*

$$\begin{aligned} N_1 &= 200.47 \\ N_2 &= 309.29 \end{aligned}$$

como antes, já que o resultado independe da constante c*. As energias ficariam*

$$\begin{aligned} U_1 &= \frac{3}{2} 200.47 \times 8.314 \times 300 = 750018.41J \\ U_2 &= \frac{5}{2} 309.29 \times 8.314 \times 350 = 2250734.90J \end{aligned}$$

de modo que a energia total fica

$$U = 3000753.31J$$

e assim

$$3000753.312 = (\frac{3}{2} 200.47 + \frac{5}{2} 309.29) \times 8.314 \times T$$

de modo que

$$T = 336.08K.$$

Exercise 54 ***(3.4-11)*** *Temos que a pressão de um gás simples e ideal multicomponente é dada por*

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_*$$

e usando

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j\right) R \ln \frac{T}{T_0} + NR \ln\left(\frac{V}{N v_0}\right) - R \sum_j N_j \ln \frac{N_j}{N},$$

ficamos com

$$\frac{P}{T} = \frac{NR}{V}$$

e como

$$N = \sum_{j=1}^{r} N_j,$$

ficamos com

$$P = \sum_{j=1}^{r} N_j \frac{RT}{V} = \sum_{j=1}^{r} P_j,$$

que são as pressões parciais.

Exercise 55 ***(3.4-12)*** *O potencial eletroquímico é calculado imediatamente como*

$$\frac{\mu_j}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_* = R \ln\left(\frac{N_j v_0}{V}\right) + R\left(1 + c_j\right) - c_j R \ln\left(\frac{T}{T_0}\right),$$

de modo que a função explícita de T é

$$f = T\left[R\left(1 + c_j\right) - c_j R \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right].$$

Uma vez que

$$\frac{N_j v_0}{V} = \frac{P_j v_0}{RT},$$

podemos, evidentemente, escrever

$$\mu_j = RT \ln\left(\frac{P_j v_0}{RT}\right) + RT\left(1 + c_j\right) - c_j RT \ln\left(\frac{T}{T_0}\right).$$

Exercise 56 ***(3.5-1)***

1. *Temos:*

$$u = aPv, \quad Pv^2 = bT$$

de modo que, dividindo um pelo outro,

$$\frac{u}{bT} = \frac{aPv}{Pv^2} = \frac{a}{v}$$

de modo que

$$\frac{1}{T} = \frac{ab}{uv}; \quad \frac{P}{T} = \frac{b}{v^2},$$

que são nossas equações de estado. Queremos agora saber se tais equações são termodinamicamente compatíveis. Para tanto, devemos nos lembrar que

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv = \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v du + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u dv$$

e que, para que ds seja exata, devemos ter

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u,$$

de modo que devemos ter

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{P}{T}\right)$$

para haver compatibilidade. Com as equações de estado já obtidas, ficamos com

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{ab}{uv}\right) = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{b}{v^2}\right)$$

que não se verifica, não havendo, portanto, compatibilidade.

2. *Agora temos*

$$u = aPv^2, \quad Pv^2 = bT$$

de modo que

$$\frac{1}{T} = \frac{ab}{u}, \quad \frac{P}{T} = \frac{b}{v^2}$$

e a compatibilidade implica que

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{ab}{u}\right) = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{b}{v^2}\right)$$

que é satisfeita, havendo compatibilidade.

3. *Temos*

$$P = \frac{u}{v}\frac{c+buv}{a+buv}, \quad T = \frac{u}{a+buv},$$

de modo que as equações de estado ficam

$$\frac{P}{T} = \frac{c+buv}{v}, \quad \frac{1}{T} = \frac{a+buv}{u}$$

e devemos ter

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{a+buv}{u}\right) = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{c+buv}{v}\right),$$

ou, fazendo as derivadas

$$b = b,$$

implicando na compatibilidade.

Exercise 57 ***(3.5-2)*** *A expansão é isentrópica (quase-estática e adiabática). Assim,*

$$dS = 0 = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv,$$

ou ainda

$$\frac{1}{T}du + \left[\frac{R}{v-b} - \frac{acR}{uv^2+av}\right]dv = 0.$$

Agora, sabemos que

$$u = -\frac{a}{v} + cRT$$

de modo que

$$du = \frac{a}{v^2}dv + cRdT$$

e ficamos com

$$\frac{1}{T}\left[\frac{a}{v^2}dv + cRdT\right] + \left[\frac{R}{v-b} - \frac{acR}{uv^2+av}\right]dv = 0,$$

que pode ser simplificada se colocarmos

$$\frac{1}{T}\frac{a}{v^2}dv = \frac{cR}{u+a/v}.\frac{a}{v^2}dv$$

para ficar com

$$\frac{cRdT}{T} = -\frac{R}{v-b}dv$$

dando

$$cR\ln T = -R\ln(v-b) + const.,$$

ou ainda

$$T^c(v-b) = A,$$

onde A é uma constante.

Exercise 58 ***(3.5-3)*** *Dois moles de CO_2 estão a uma temperatura de 0^oC e um volume de $45 \times 10^{-3}m^3$. O gás é expandido adiabaticamente e quase-estaticamente até que sua temperatura caia a -50^oC. Quais são os volumes finais e as pressões finais? Neste problema, claro, podemos usar imediatamente a equação que derivamos no exercício anterior*

$$T^c(v-b) = A.$$

Como se trata do CO_2, temos pela tabela que $a = 0.401$, $b = 42.7 \times 10^{-6}$ e $c = 3.5$. Os dados iniciais implicam que

$$(273)^{7/2}\left(45/2 \times 10^{-3} - 42.7 \times 10^{-6}\right) = A,$$

e assim

$$A = 7549649.773.$$

No estado final teremos, portanto

$$(273-50)^{7/2}\left(v_f - 42.7\times 10^{-6}\right) = 7549649.773$$

de modo que

$$v_f = 0.04563167046$$

e, portanto,

$$V_f = 2\times v_f = 0.09126334092.$$

A pressão podendo ser obtida imediatamente das equações de estado.

Exercise 59 ***(3.5-4)*** *Devemos assumir que $\eta = -1/2$ e que se trata de um fluido de van der Waals. Temos, portanto, que*

$$T = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-1/2} T_0$$

1. *(a) A equação de estado na pressão fica*

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2 T}$$

de modo que[3]

$$P = \frac{R}{v-b}T - \frac{a}{v^2}$$

ou ainda

$$P = \frac{R}{v-b}\left(\frac{v}{v_0}\right)^{-1/2} T_0 - \frac{a}{v^2}$$

e assim, o trabalho fica dado por

$$W_M = -\int_{v_0}^{v_1}\left[\frac{R}{v-b}\left(\frac{v}{v_0}\right)^{-1/2} T_0 - \frac{a}{v^2}\right] dv;$$

Vale a pena calcular a integral em detalhes; Temos

$$W_M = -RT_0\sqrt{v_0}\int_{v_0}^{v_1}\frac{R}{\sqrt{v}\,(v-b)}dv - \frac{a}{v};$$

colocando $u = \sqrt{v}$, ficamos com

$$W_M = -RT_0\sqrt{v_0}\int_{v_0}^{v_1}\frac{2}{(u^2-b)}du - \frac{a}{v}\Big|_{v_0}^{v_1}$$

que pode ser integrada por partes para se obter

$$W_M = -\frac{2RT_0\sqrt{v_0}}{2b}\ln\frac{\sqrt{v}-b}{\sqrt{v}+b} - \frac{a}{v}\Big|_{v_0}^{v_1}$$

[3] Note que se $b\to 0$ e $a\to 0$ temos o resultado dos gases ideais.

ou ainda

$$W_M = -\frac{RT_0\sqrt{v_0}}{b}\ln\frac{1-b/\sqrt{v}}{1+b/\sqrt{v}} - \frac{a}{v}\Big|_{v_0}^{v_1}.$$

Agora, como

$$\ln(1-x) = -x - \frac{1}{2}x^2 + O(3), \quad \ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + O(3)$$

temos que (até segunda ordem em x)

$$\ln(1-x) - \ln(1+x) = -2x.$$

Assim, para $b \to 0$, $a \to 0$, teríamos

$$W_M = -\frac{RT_0\sqrt{v_0}}{b}\left(-2\frac{b}{\sqrt{v}}\right)\Big|_{v_0}^{v_1} = 2RT_0\left(\frac{v_0}{v}\right)^{1/2}\Big|_{v_0}^{v_1},$$

que é o mesmo que teríamos em (3.7) caso colocássemos $\eta = -1/2$.

(b) A mudança na energia pode ser calculada como

$$U_0 = cRT_0 - \frac{a}{v_0}, \quad U = cRT - \frac{a}{v} = cR\left(\frac{v}{v_0}\right)^{-1/2}T_0 - \frac{a}{v}$$

de modo que

$$\Delta U = cRT_0\left[\left(\frac{v_0}{v}\right)^{1/2} - 1\right] - a\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0}\right).$$

Note que se $a \to 0$, imediatamente teremos que

$$\Delta U = cRT_0\left[\left(\frac{v_0}{v}\right)^{1/2} - 1\right],$$

que é o resultado anterior esperado.

Exercise 60 ***(3.5-6)*** *Um mol ($N_1 = 1$) de um gás monoatômico ideal: satisfaz as equações*

$$P_1V_1 = RT_1, \quad U_1 = \frac{3}{2}RT.$$

Um mol de $C\ell_2$ ($N_2 = 1$) satisfaz as equações de van der Waals ($a = 0.659$, $b = 56.3 \times 10^{-6}$, $c = 2.8$)

$$\frac{P_2}{T_2} = \frac{R}{V_2 - 56.3\times10^{-6}} - \frac{0.659}{T_2V_2^2}, \quad U_2 = 2.8RT_2 - \frac{0.659}{V_2}.$$

Sabemos que se os gases estão à mesma temperatura $300K$, o piston está no centro do cilindro (os volumes $V_1 = V_2 = 0.5V_0$). Devemos ter

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2},$$

com $T_2 = T_1 = 300K$. *Assim,*

$$\frac{8.314}{0.5V_0} = \frac{8.314}{0.5V_0 - 56.3 \times 10^{-6}} - \frac{0.659}{300 \times (0.25V_0^2)}$$

de onde obtemos que

$$V_0 = 0.0001430905455m^3$$

e, portanto, $V_1 = 0.5V_0 = 0.715452 \times 10^{-4}$ *assim*

$$P_1 = \frac{RT_1}{V_1} = \frac{8.314 \times 300}{0.715452 \times 10^{-4}} = 3.486 \times 10^7 Pa.$$

Exercise 61 ***(3.6-1)*** *O universo teria volume* V_0 *que se expandiria para um volume* $2V_0$. *A expansão é assumida como sendo isentrópica e sabendo-se que a temperatura do universo (background) é de* $T_0 = 2.7K$, *pergunta-se qual a energia ao final da expansão. Se a expansão é isentrópica, temos que*

$$S_0 = S \Rightarrow = \frac{4}{3}b^{1/4}U_0^{3/4}V_0^{1/4} = \frac{4}{3}b^{1/4}U^{3/4}V^{3/4}$$

e, como

$$U = bVT^4,$$

ficamos com

$$b^{3/4}V_0T_0^3 = b^{3/4}VT^3$$

e assim, usando que $V = 2V_0$, *temos*

$$V_0T_0^3 = 2V_0T^3$$

e assim,

$$T = 2^{-1/3}T_0 = 2.142991420K.$$

Exercise 62 ***(3.6-2)*** *A radiação eletromagnética está em equilíbrio na temperatura* $T = 2.7K$. *Temos que saber a pressão, então precisamos relacionar a temperatura com a pressão. Ora, das equações de estado, obtemos imediatamente que*

$$P = \frac{U}{3V} = \frac{bVT^4}{3V} = \frac{1}{3}bT^4,$$

de modo que

$$P = \frac{1}{3}7.56 \times 10^{-16}\,(2.7)^4 = 0.134 \times 10^{-13}Pa.$$

Exercise 63 ***(3.7-1)*** *Temos que*

$$\tau = bT\frac{L - L_0}{L_1 - L_0}$$

e, como $\tau = const$, *fazemos*

$$\delta\tau = 0 = b\delta T\frac{L - L_0}{L_1 - L_0} + bT\frac{\delta L}{L_1 - L_0}$$

de modo que a mudança fracional em função do aumento da temperatura é

$$\frac{\delta L}{L - L_0} = -\frac{\delta T}{T}.$$

Exercise 64 ***(3.7-2)*** *Queremos calcular a transferência de calor para a barra de borracha quando ela é esticada por um comprimento dL a temperatura constante. Temos que*

$$dS = cL_0 \frac{dU}{U} - b\frac{L - L_0}{L_1 - L_0} dL.$$

Como a temperatura é mantida constante e U só depende da temperatura (não da variação de comprimento), $dU = 0$ e assim,

$$dS = -b\frac{L - L_0}{L_1 - L_0} dL$$

e assim, como $dS = T\,đQ$, temos que

$$đQ = -\frac{b}{T}\frac{L - L_0}{L_1 - L_0} dL.$$

Este valor, evidentemente, é o inverso aditivo do trabalho realizado, visto que $dU = 0$.

Exercise 65 ***(3.7-3)*** *Temos agora que vale*

$$U = cL_0T^2$$

e a equação de consistência implica que

$$\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{1}{T}\right)_U = \frac{\partial}{\partial U}\left(-\frac{\tau}{T}\right)_L.$$

Agora sabemos que

$$\frac{1}{T} = \sqrt{\frac{U}{cL_0}}$$

que continua a não depender do comprimento L. Assim, o lado esquerdo da equação de consistência continua a ser nulo, de modo que nada se altera na exigência de que τ seja linear na temperatura.

Exercise 66 ***(3.8-1)*** *Sabendo que*

$$U = NRT_0 \exp\left(\frac{S}{NR} + \frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right),$$

calculamos

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{I,N} = T_0 \exp\left(\frac{S}{NR} + \frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right)$$

e também

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{I,S} = T_0\left(R - \frac{S}{N} - 2R\frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right)\exp\left(\frac{S}{NR} + \frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right)$$

e

$$B_e = \left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_{U,N} = \frac{2RT_0 I}{NI_0^2}\exp\left(\frac{S}{NR} + \frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right).$$

A equação de Euler fica

$$\begin{aligned} U &= TS + B_e I + \mu N = \exp\left(\frac{S}{NR} + \frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right) \times \\ &\left[T_0 S + NT_0\left(R - \frac{S}{N} - 2R\frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right) + \frac{2RT_0 I^2}{NI_0^2}\right] \end{aligned}$$

que dá, após os cancelamentos

$$U = NT_0 R\exp\left(\frac{S}{NR} + \frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right)$$

como esperado.

Exercise 67 ***(3.8-2)*** *Agora temos*

$$U = \frac{\mu_0}{2N\chi}I^2 + N\varepsilon\exp\left(\frac{2S}{NR}\right),$$

de modo que

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{I,N} = \frac{2\varepsilon}{R}\exp\left(\frac{2S}{NR}\right)$$

e também

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{I,S} = \frac{-\mu_0 I^2 R + 2\varepsilon N^2\chi R\exp\left(\frac{2S}{NR}\right) - 4\varepsilon SN\chi\exp\left(\frac{2S}{NR}\right)}{2N^2\chi R}$$

e

$$B_e = \left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_{U,N} = \frac{\mu_0 I}{N\chi}.$$

E a equação de Euler fica

$$U = TS + B_e I + \mu N$$

e, portanto,

$$U = \frac{2\varepsilon S}{R}\exp\left(\frac{2S}{NR}\right) + \frac{\mu_0 I^2}{N\chi} + \frac{-\mu_0 I^2 R + 2\varepsilon N^2\chi R\exp\left(\frac{2S}{NR}\right) - 4\varepsilon SN\chi\exp\left(\frac{2S}{NR}\right)}{2N\chi R}$$

que, após os cancelamentos, fornece o resultado

$$U = \frac{\mu_0}{2N\chi}I^2 + N\varepsilon\exp\left(\frac{2S}{NR}\right),$$

como esperado.

Exercise 68 ***(3.9-1)*** *Para um gás multicomponente ideal temos que*

$$C_v = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\sum_j N_j c_j}{N} R = \bar{c}R,$$

onde $\bar{c} = N_1 c_1 + N_2 c_2$*. Para obter o coeficiente* α*, devemos calcular a relação entre* V*,* P *e* T*. Temos que*

$$PV = (N_1 + N_2)\, RT = NRT,$$

de modo que

$$V = \frac{NRT}{P}$$

e assim,

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\frac{NR}{P} = \frac{NR}{NRT} = \frac{1}{T}.$$

A compressibilidade isotérmica fica dada por

$$k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V}\frac{NRT}{P^2} = \frac{V}{NRT} = \frac{1}{P}.$$

O cálculo da capacidade térmica molar a pressão constante é feito pela fórmula

$$C_P = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P;$$

assim, devemos escrever S *em termos de* P *e* T *(não de* V *e* T*) para proceder ao cálculo. Temos que*

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j\right) R \ln\frac{T}{T_0} + \sum_j N_j R \ln\left(\frac{V}{N_j v_0}\right) \tag{3.8}$$

e usamos que

$$PV = NRT,$$

onde $N = \sum_j N_j$ *para escrever*

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j\right) R \ln\frac{T}{T_0} + \sum_j N_j R \ln\left(\frac{NRT}{N_j v_0 P}\right) \tag{3.9}$$

e calcular a derivada parcial obtendo

$$C_P = (\bar{c} + 1)\, R$$

Para calcular a compressibilidade adiabática, podemos usar a relação que deve haver entre P *e* V *no caso de alterações no volume isentrópicas (para o gás ideal multicomponente), uma vez que*

$$k_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S.$$

Como

$$V = \frac{NRT}{P},$$

temos que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = NRT\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{1}{P}\right)_S + \frac{NR}{P}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S;$$

O primeiro termo pode ser calculado imediatamente, dando

$$-\frac{NRT}{P^2},$$

enquanto que o segundo termo pode ser calculado da expressão (3.9) como

$$dS = 0 = \left(\sum_j N_j c_j\right)\frac{R}{T}dT + \sum_j \frac{N_j R}{T}dT - \sum_j \frac{N_j R}{P}dP$$

de modo que

$$\frac{NR}{P}dP = \frac{NR + N\bar{c}R}{T}dT,$$

ou ainda

$$\frac{1}{P}dP = \frac{(1+\bar{c})}{T}dT$$

e assim

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T}{(1+\bar{c})\,P},$$

fornecendo

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{NRT}{P^2} + NR\frac{T}{(1+\bar{c})\,P^2}$$

e assim

$$k_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{NRT}{P^2 V}\left(1 - \frac{1}{1+\bar{c}}\right) = \frac{\bar{c}}{1+\bar{c}}\frac{1}{P},$$

que é o resultado esperado. Com estes valores, temos que

$$C_P = C_V + \frac{TV\alpha^2}{Nk_T},$$

pois, substituindo

$$(\bar{c}+1)\,R = \bar{c}R + \frac{TV\left(1/T^2\right)}{N\left(1/P\right)} = \bar{c}R + \frac{PV}{NT} = \bar{c}R + R = (\bar{c}+1)\,R,$$

que é uma identidade.

Exercise 69 ***(3.9-2)*** *A equação (3.70) nos diz que*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} \tag{3.10}$$

e devemos mostrar que ela vale para um gás multicomponente ideal. A primeira derivada pode ser calculada usando-se a equação (3.8) pela qual temos

$$dS = \frac{\bar{c}NR}{T}dT + \frac{NR}{V}dV$$

e como, nesta derivada, S e N são mantidos constantes, temos que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\frac{T}{\bar{c}V}.$$

Para calcular a outra derivada parcial, devemos usar a expressão (3.8) com a condição de eliminarmos a temperatura em função da pressão e do volume. Assim, ficamos com

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j\right) R \ln \frac{PV}{NRT_0} + \sum_j N_j R \ln\left(\frac{V}{N_j v_0}\right)$$

de modo que

$$dS = \frac{\bar{c}NR}{P}dP$$

e assim

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{P}{\bar{c}NR} = \frac{NRT}{\bar{c}NRV} = \frac{T}{\bar{c}V}$$

e o resultado (3.10) fica estabelecido.

Exercise 70 ***(3.9-3)*** *Queremos os coeficientes α, k_T em termos de P e v para um sistema que obedece a equação de van der Waals. O coeficiente α é definido como*

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P.$$

Para calculá-lo, devemos expressar o volume molar v em termos da temperatura e da pressão. Temos que

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{Tv^2},$$

de modo que, diferenciando (com P constante e depois de multiplicar por T),

$$dP = 0 = \frac{R}{v-b}dT - \frac{RT}{(v-b)^2}dv + \frac{2a}{v^3}dv,$$

ou seja

$$\frac{R}{v-b}dT = \left[\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right]dv$$

e, portanto,

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{\left[\frac{vRT}{(v-b)} - \frac{2a(v-b)}{v^2}\right]}$$

e substituindo

$$\frac{RT}{v-b} = P + \frac{a}{v^2},$$

ficamos com

$$\alpha = \frac{Rv^2}{[v^3P - av + b]}.$$

Valendo o mesmo para os outros coeficientes.

Exercise 71 ***(3.9-5)*** *Mostrar que*

$$\frac{C_P}{C_v} = \frac{k_T}{k_S}.$$

Temos que

$$C_P = C_v + \frac{TV\alpha^2}{Nk_T}$$

de modo que

$$\frac{C_P}{C_v} = 1 + \frac{TV\alpha^2}{Nk_TC_v}.$$

Da mesma forma

$$\frac{k_T}{k_S} = 1 + \frac{TV\alpha^2}{Nk_SC_P}$$

de modo que, subtraindo, ficamos com

$$\frac{C_P}{C_v} - \frac{k_T}{k_S} = \frac{TV\alpha^2}{Nk_TC_v} - \frac{TV\alpha^2}{Nk_SC_P} = \frac{TV\alpha^2}{N}\left[\frac{1}{k_TC_v} - \frac{1}{k_SC_P}\right]$$

ou ainda

$$\frac{C_P}{C_v} - \frac{k_T}{k_S} = \frac{TV\alpha^2}{NC_Pk_T}\left[\frac{C_P}{C_v} - \frac{k_T}{k_S}\right],$$

ou ainda

$$\left[\frac{C_P}{C_v} - \frac{k_T}{k_S}\right]\left(1 - \frac{TV\alpha^2}{NC_Pk_T}\right) = 0$$

de forma que, como não podemos ter sempre (para qualquer temperatura, volume e N)

$$\left(1 - \frac{TV\alpha^2}{NC_Pk_T}\right) = 0,$$

devemos ter

$$\frac{C_P}{C_v} = \frac{k_T}{k_S}.$$

Exercise 72 ***(3.9-10)*** *Estaremos mantendo V e N sempre constantes nas derivações, de modo que*

$$dU = TdS + B_e dI$$

e, como devemos ter dU como uma diferencial exata, devemos ter

$$\left(\frac{\partial B_e}{\partial S}\right)_I = \left(\frac{\partial T}{\partial I}\right)_S,$$

onde estamos sempre assumindo que V e N são mantidos constantes. Assim, de modo mais completo,

$$\left(\frac{\partial B_e}{\partial S}\right)_{I,V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial I}\right)_{S,V,N}.$$

Fazendo o mesmo na representação de entropia, obtemos

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial B_e}\right)_{I,V,N} = T\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{S,V,N}.$$

Exercise 73 ***(3.9-11)*** *Sabemos que*

$$B_e = \left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_{S,V,N}$$

e também que

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,I,N}.$$

Agora, como

$$dU = TdS - PdV + B_e dI + \mu dN$$

e como estamos sempre considerando a entropia e o N constantes, temos

$$dU = -PdV + B_e dI$$

e o fato de dU ser uma diferencial exata implica que

$$\frac{\partial P}{\partial I} = -\frac{\partial B_e}{\partial V}.$$

Com as definições de B_e e P, ficamos com

$$\frac{\partial}{\partial I}\left[-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\right] = -\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)$$

que é verdadeira, indicando que a expressão contida no exercício também o é.

Exercise 74 ***(3.9-13)*** *Temos que*

$$\chi = \frac{\mu_0}{N}\left(\frac{\partial I}{\partial B_e}\right)_T,$$

de modo que devemos expressar I em termos de B_e e T. Para o modelo, temos

$$U = NRT_0 \exp\left(\frac{S}{NR} + \frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right)$$

e, portanto,

$$B_e = \frac{2RT_0 I}{NI_0^2} \exp\left(\frac{S}{NR} + \frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right)$$

e

$$T = T_0 \exp\left(\frac{S}{NR} + \frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right),$$

ou seja

$$B_e = \frac{2RI}{NI_0^2}T$$

de modo que, diferenciando (com T constante),

$$dB_e = \frac{2RT}{NI_0^2}dI,$$

ou seja

$$\chi = \frac{\mu_0}{N}\left(\frac{\partial I}{\partial B_e}\right)_T = \frac{\mu_0}{N}\frac{NI_0^2}{2RT} = \frac{\mu_0 I_0^2}{2RT},$$

que é inversamente proporcional a T, como desejado.

Exercise 75 ***(3.9-14)*** *Temos que*

$$\chi_S = \frac{\mu_0}{N}\left(\frac{\partial I}{\partial B_e}\right)_S$$

e já calculamos que

$$B_e = \frac{2RI}{NI_0^2}T,$$

de modo que

$$dB_e = \frac{2RT}{NI_0^2}dI + \frac{2RI}{NI_0^2}dT.$$

Calculamos dT a partir da equação para T em função de S e I, dando

$$dT = \frac{2IT}{N^2 I_0^2}dI$$

de modo que

$$dB_e = \frac{2RT}{NI_0^2}\left(1 + \frac{2I^2}{NI_0^2}\right)dI$$

e então

$$\left(\frac{\partial I}{\partial B_e}\right)_S = \frac{NI_0^2}{2RT}\left(1+\frac{2I^2}{NI_0^2}\right)^{-1}$$

e, portanto,

$$\chi_S = \frac{\mu_0 I_0^2}{2RT}\left(1+\frac{2I^2}{NI_0^2}\right)^{-1}.$$

Exercise 76 ***(3.9-16)*** *Devemos mostrar que*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B_e}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial I}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial I}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial B_e}\right)_T = 0,$$

sabendo que

$$U = \frac{\mu_0 I^2}{2N\chi} + N\varepsilon \exp\left(\frac{2S}{NR}\right)$$

de modo que

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_* = \frac{2\varepsilon}{R}\exp\left(\frac{2S}{NR}\right), \quad B_e = \left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_* = \frac{\mu_0 I}{N\chi}$$

de modo que é fácil ver que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial I}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial B_e}\right)_S = 0,$$

as outras equações sendo obtidas de forma análoga.

Chapter 4

Processos Reversíveis e o Teor. do Trab. Máx.

4.1 Sétima Aula (16/04/2008):

4.1.1 Processos possíveis e processos impossíveis:

A física possui várias situações em que certos fenômenos se tornam bloqueados quanto à sua ocorrência na natureza por que, uma vez ocorridos, violariam um ou mais limites e/ou leis físicas. Assim, não encontramos fenômenos (até agora, pelo menos) que impliquem velocidades maiores do que aquela da luz, nem tampouco fenômenos que estejam associados a temperaturas negativas (exceto em situações específicas em que o próprio conceito de temperatura é alterado.) Estes são limites que a física impõe para a ocorrência de **qualquer** fenômeno natural.

Além dos limites impostos, há também restrições que se dão pelas características das *leis* físicas. Não há, portanto, fenômeno natural que viole o princípio da conservação da energia.

A termodinâmica também possui um princípio que seleciona, dentre todos aqueles fenômenos *imagináveis*, aqueles *possíveis*. Tal princípio diz que qualquer fenômeno termodinâmico que imlique em um aumento ou manutenção do valor da entropia (supondo-se que tal fenômeno não viole outras leis físicas não-termodinâmicas) é permissível.

Assim, quando se construíram (a Idade Média é pródiga nisso) máquinas de *mótuo perpétuo*, tais máquinas não funcionaram, pois violariam, precisamente, o princípio de conservação da energia. Da mesma forma, um engenheiro pode construir uma máquina que envolva partes térmicas e a mesma simplesmente não funcionar simplesmente porque não consegue fazer valer o princípio de maximização da entropia.

4.1.2 Processos quase-estáticos e reversíveis:

O princípio de maximização da entropia se particulariza em vários outros teoremas mais específicos na medida em que consideramos diferentes classes de processos. É interessante analisar como isto acontece. Antes, porém, é importante introduzir ferramentas apropriadas para facilitar nossas análises dos fenômenos termodinâmicos.

Uma destas ferramentas é a definição de um *espaço de configuração termodinâmico*. Esta definição segue de perto aquela dada em mecânica para o espaço de **fase** mecânico. Como, em mecânica, as variáveis relevantes são as posições e os momenta, define-se no âmbito mecânico um espaço de fase em que os eixos são precisamente as posições de cada uma das partículas envolvidas no problema, além de definir outros eixos em que constam os momenta destas partículas. Feito isso, o **estado mecânico** de cada uma das partículas é conhecido quando conhecemos o ponto associado à partícula no espaço de fase (conhecer todos os pontos, portanto, é conhecer completamente o sistema). Isto se dá, em mecânica, porque sabendo-se como os momenta variam com as posições, temos uma descrição **completa** do sistema físico.

Example 77 *No caso de uma partícula se movendo sobre um plano segundo uma força harmônica, temos a equação da energia dada por*

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_x^2 x^2 + \frac{1}{2}m\omega_y^2 y^2$$

e assim, as superfícies de energia constante neste espaço são (considerando-se o ***momentum total*** *p) como mostradas na figura a seguir,*

onde consideramos apenas o primeiro quadrante (evidentemente, as curvas são, para cada valor da energia, elipsóides em três dimensões).

Assim, como dissemos, de modo análogo em termodinâmica, define-se um espaço de configurações termodinâmico (melhor não falar em espaço de **fase** termodinâmico, já que o nome "fase" tem uma definição particular neste campo),

em que comparecem as variáveis **extensivas** do problema em questão, considerados todos os subsistemas que estejam presentes. Neste espaço, portanto, pode-se representar uma equação fundamental como uma *superfície* (hipersuperfície, no caso de muitas dimensões) que conecta os vários valores das variáveis termodinâmicas.

Example 78 *Veja o caso dos gases monoatômicos simples ideais. Temos uma equação fundamental dada por*

$$s = s_0 + cR \ln\left(\frac{u}{u_0}\right) + R \ln\left(\frac{v}{v_0}\right),$$

de modo que uma superfície de entropia constante pode ser representada como na figura a seguir,

que é em tudo similar àquela mostrada anteriormente para o espaço de fase mecânico.

Como estamos no âmbito da *termodinâmica*, em que consideramos as equações fundamentais representando estados de equilíbrio, **cada ponto do espaço de configuração representa um estado de equilíbrio**. Uma *curva*, neste espaço, define um processo quase-estático e pode ser encarada como a sucessão densa de estados de equilíbrio do sistema. Isto é uma abstração matemática, visto que em situações usuais, um sistema termodinâmico irá passar por diversos estados de não-equilíbrio na passagem entre dois estados de equilíbrio. Mais ainda, como não consideramos estes estados de não-equilíbrio, a análise feita por este espaço de configuração termodinâmico deixa de fora conceitos importantes, como taxas de mudança das variáveis termodinâmicas, tempos de relaxação, etc. De fato, um processo quase-estático nada mais é que uma sucessão ordenada de estados de equilíbrio, enquanto que um processo termodinâmico real é uma sucessão *temporal* de estados do equilíbrio e do não-equilíbrio.

De qualquer forma, é possível fazer com que um sistema, no seu processo de ir de um estado de equilíbrio A, para um outro estado de equilíbrio B, passe

por tantos pontos quantos queiramos de um certo caminho quase-estático (sobre uma superfície que define uma equação fundamental). Para isso basta que controlemos os diversos vínculos (paredes) do sistema, controlando a forma como são permissíveis ou não às diversas variáveis termodinâmicas. Com isso, fazemos o sistema percorrer qualquer curva que queiramos sobre a superfície quase-estática.

A importância deste espaço se apresenta, entre outras razões, porque a identificação de $-PdV$ como o trabalho mecânico e de TdS como a transferência de calor só são válidas para processos quase-estáticos.

A única restrição para que possamos fazer a aproximação quase estática do processo real é que nos mantenhamos sempre obedecendo o princípio de maximização da entropia. Nos casos em que o estado de equilíbrio final tiver uma entropia maior do que a do inicial, teremos uma transformação *irreversível*; caso a entropia não se altere no processo, então temos um processo *reversível*.

Assim, um *locus* (curva sobre uma superfície) quase estático pode ser aproximado por um processo real em um sistema fechado apenas se a entropia é monotonicamente não decrescente sobre o *locus*.

4.1.3 Tempos de relaxação e irreversibilidade:

Normalmente não se vai alterando os vínculos do sistema termodinâmico de forma pausada, mas sim de forma *lenta*. O que entendemos por 'lenta', entretanto? A denominação 'lentamente' está, na verdade, correlacionada com o sistema específico que estamos considerando: trata-se de uma velocidade com que alteramos os vínculos que permite ao sistema encontrar sua nova situação de equilíbrio antes que as variáveis termodinâmicas (o ponto no espaço de configuração termodinâmico tenha-se afastado demasiadamente daquele onde se fez a primeira observação).

No caso de uma expansão adiabática de um gás, se puxamos o pistão de forma muito rápida, então geramos no sistema uma série de inomogeneidades e turbulências que impedem que o sistema passe por diversos estados de equilíbrio ao alterar-se. Tal mudança não é nem quase-estática, nem reversível.

Entretanto, se puxamos o pistão bem lentamente, damos ao gás que se encontra dentro da cavidade tempo suficiente para ir ajustando sua homogeneidade no novo volume, de modo que nunca nos afastamos da situação de homogeneidade (de equilíbrio, considerando-se a variável volume). A situação de homogeneidade ocorre pelos choques que as partículas gasosas realizam entre si e com as paredes, de modo a retornar a uma situação de homogeneidade total com alguma rapidez—algo que está relacionado com o tamanho linear médio da cavidade e a velocidade do som, ou seja, com um tempo de relaxação da ordem de

$$\tau = V^{1/3}/c,$$

onde c é a velocidade do som.

4.1.4 Fluxo de calor: sistemas acoplados e reversão de processos:

Como exemplo, vamos considerar a situação de transferência quase-estática de calor entre dois sistemas.

1. No primeiro caso temos uma transferência de calor de um sistema 1 para um sistema 2 que estão à mesma temperatura. Assim, o processo é, evidentemente, reversível, visto que a quantidade de calor que flui na direção $1 \rightarrow 2$ é a mesma que flui na direção $2 \rightarrow 1$, havendo acréscimo na entropia de um sistema, mas decréscimo na entropia do outro, de modo que *a entropia total* permanece a mesma, ou seja, $\Delta S = 0$;

2. No segundo caso, cada subsistema tem inicialmente uma temperatura T_{10} e T_{20}, de modo que $T_{10} < T_{20}$. Se sabemos as capacidades térmicas $C_1(T)$ e $C_2(T)$, então sabemos que a variação de entropia no sistema 1 é dada por
$$dS_1 = \frac{đQ}{T_1} = C_1(T_1)\frac{dT_1}{T_1},$$
o mesmo valendo para o sistema 2. A variação total de energia e entropia fica
$$\begin{array}{c} \Delta U = \int_{T_{10}}^{T_f} C_1(T)\,dT + \int_{T_{20}}^{T_f} C_2(T)\,dT = 0 \\ \Delta S = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{C_1(T)}{T}dT + \int_{T_{20}}^{T_f} \frac{C_2(T)}{T}dT \end{array}.$$
Considerando-se o caso em que tanto C_1 quanto C_2 são independentes da temperatura, temos, fazendo a primeira integração
$$T_f = \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2}$$
e assim, para a variação da entropia,
$$\Delta S = C_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_{10}}\right) + C_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_{20}}\right).$$
Para mostrarmos que esta variação *é sempre positiva*, basta substituir T_f nesta expressão para obter
$$\Delta S = \ln \frac{T_f^{C_1+C_2}}{T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}},$$
de modo que
$$\Delta S = (C_1 + C_2)\ln\left[\frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2}\frac{1}{\left(T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}\right)^{1/(C_1+C_2)}}\right].$$
Como a média aritmética (ponderada no caso) é sempre **maior** do que a média geométrica (igual apenas quando as temperaturas são iguais), temos que o argumento do logaritmo é sempre maior do que um e, portanto, $\Delta S > 0$.

Essas análises nos mostram que:

- Mesmo quando o processo é irreversível, ele pode ser representável por um processo quase-estático;
- O processo pode ser associado a um fluxo *espontâneo* de calor para um sistema mais quente para um mais frio, desde que (a) este fluxo seja suficientemente lento (condições que podem ser ajustadas escolhendo-se uma parede que tenha resistividade térmica suficientemente alta) e (b) que a parede que separa os dois sistemas não altere as propriedades termodinâmicas dos dois sistemas.
- Finalmente, podemos ver que é sempre possível **diminuir** a entropia de um sistema particular, desde que usemos um outro sistema, a ele acoplado, cuja entropia seja aumentada de modo a fazer a **entropia total** ficar igual ou ser aumentada.

4.2 Oitava Aula: (23/04/2008):

4.2.1 O teorema do trabalho máximo:

O princípio pelo qual a entropia de um sistema deve sempre aumentar pode ser usado para a construção de mecanismos que realizem trabalho. Geladeiras, condicionadores de ar, máquinas a vapor são exemplos de um tal uso.

Para que se possa construir de maneira eficiente estes mecanismos, devemos ter três diferentes subsistemas interligados:

1. um sistema principal, que deve ter seu estado termodinâmico alterado de A para B,
2. um repositório reversível de trabalho, definido como um sistema delimitado por paredes impermeáveis (não muda o número de moles) e adiabáticas (não altera a temperatura) que possua tempos de relaxação suficientemente grandes para que possamos considerar o processo termodinâmico como quase-estático;
3. um reposítorio reversível de calor, constituído de paredes rígidas (não muda o volume) e impermeáveis (não muda o número de moles) caracterizado por tempos de relaxação grandes o suficiente para que os processos termodinâmicos ali ocorridos possam ser considerados quase-estáticos.

Pela definição em questão, temos que deve valer, pelo princípio de conservação da energia

$$dU + đQ_{RHS} + đW_{RWS} = 0, \tag{4.1}$$

onde $đQ_{RHS}$ é a variação de calor no repositório reversível de calor (*reversible heat source*) e $đW_{RWS}$ é a variação do trabalho no repositório reversível de trabalho (*reversible work source*). Esta expressão deve valer porque as variações

de energia no interior do RRC (RHS) ocorrem no sentido de alterar apenas o calor (por definição) e as variações de energia no interior do RRT (RHS) ocorrem no sentido de alterar apenas o trabalho (por definição).

Do ponto de vista da variação de entropia, temos que deve valer

$$dS_{tot} = dS + \frac{đQ_{RHS}}{T_{RHS}} \geq 0, \tag{4.2}$$

uma vez que a variação de entropia no RRT deve ser nula (variações isentrópicas). Mas então, juntando (4.1) e (4.2), devemos ter que

$$đW_{RWS} \leq T_{RHS} dS - dU \tag{4.3}$$

de modo que o maior trabalho possível corresponde ao sinal de igualdade na equação anterior. Mas nesse caso, termos também uma igualdade em (4.2), de modo que

$$dS_{tot} = 0,$$

e o processo será reversível. Isto prova o seguinte teorema:

Theorem 79 *Para todos os processos levando um sistema de um estado inicial a um estado final, a liberação de trabalho é máxima (e a liberação de calor é mínima) para um processo reversível. Mais ainda, a liberação de trabalho (e calor) é idêntica para todos os processos reversíveis.*

Podemos, de fato, calcular o trabalho máximo liberado. Uma vez que temos

$$dU = đQ + đW,$$

ficamos (usando o valor máximo apresentado na expressão (4.3),

$$dW_{RWS} = \left(\frac{T_{RHS}}{T}\right) đQ - dU = \left[1 - \frac{T_{RHS}}{T}\right](-đQ) + (-đW),$$

indicando que em um processo infinitesimal, o trabalho máximo que pode ser liberado para o RRT é uma soma de

- o trabalho $(-đW)$ diretamente extraído do subsistema;
- uma fração $(1 - T_{RHS}/T)$ do calor $(-đQ)$ diretamente extraído do subsistema (esta fração de calor que pode ser convertida em trabalho em um processo infinitesimal é chamada de *eficiência de máquina termodinâmica*).

4.2.2 Coeficientes de máquina, refrigerador e bombeador de calor:

Já vimos que, para um sistema em que há um subsistema (primário) quente (h), um RRC frio (c) e um RRT (RWS), devemos ter, infinitesimalmente,

$$(đQ_h + đW_h) + đQ_c + đW_{RWS} = 0$$

e

$$đS_h + \frac{đQ_c}{T_c} = 0$$

de modo que o trabalho liberado é algebricamente máximo. Com isso podemos classificar vários tipos de máquinas termodinâmicas úteis:

1. A *máquina termodinâmica* é aquela em que um sistema primário quente tem parte do calor gerado usado para produzir algum tipo de trabalho (realizado pela maquinária mecânica) e está acoplado a um repositório de calor responsável por resfriá-lo. Exemplos deste tipo de aplicação são as fornalhas, os aquecedores (de tipo térmico), etc. A medida da performance é feita pela fração de calor $(-đQ_h)$ retirada do sistema quente (primário) que é convertida em calor $đW_{RWS}$. Colocando $đW_h = 0$ na primeira equação anterior é fácil ver que devemos ter uma *eficiência de máquina termodinâmica* ε_e dada por

   $$\varepsilon_e = \frac{đW_{RWS}}{(-đQ_h)} = 1 - \frac{T_c}{T_h},$$

   mostrando que a eficiência de uma máquina termodinâmica aumenta à medida em que a temperatura do RRC diminui. Isto é previsível, uma vez que uma baixa temperatura do RRC, comparada com o sistema primário, implica numa alta capacidade de transferência de calor do segundo para o primeiro. Evidentemente, se $T_c = 0$ então $\varepsilon_e = 1$ e toto o calor produzido pelo sistema primário pode ser convertido em calor (já que $đQ_c = \frac{T_c}{T_h}(-đQ_h) = 0$).

2. Um *refrigerador* é uma máquina termodinâmica operada em modo inverso ao do item anterior. A idéia é retirar calor do sistema frio e, com a entrada de uma quantidade mínima de trabalho, injetar este calor no sistema quente. Assim, as equações anteriores permanecem válidas, mas o *coeficiente de performance de refrigerador* deve ser definido como a razão entre o calor removido do refrigerador (o sistema frio) e o trabalho que deve ser realizado pelo maquinário, ou seja

   $$\varepsilon_r = \frac{(-đQ_c)}{(-đW_{RWS})} = \frac{T_c}{T_h - T_c};$$

   evidentemente, se as temperaturas $T_h = T_c$, então a eficiência é infinita, uma vez que não é necessário qualquer trabalho para fazer a transferência de calor entre um sistema e outro. É intuitivo que a eficiência diminua à medida em que tornamos o RRC mais frio com relação ao sistema quente (primário), uma vez que calor terá que ser transferido usando cada vez mais força mecânica para contrariar a direção de fluxo espontâneo de calor;

3. A *bomba de calor* é um sistema que se usa para aquecer um sistema já quente, extraindo calor de um sistema frio e também extraindo algum trabalho de um RRT (remover a porta de uma geladeira e colocá-la em frente

a uma janela produz tal efeito, já que a geladeira irá tentar "aquecer" a atmosfera (um banho térmico, no caso) fazendo com que o calor retirado da atmosfera, juntamente com a energia obtida da companhia elétrica, seja jogado diretamente no quarto pelas bobinas refrigeradoras na trazeira da geladeira. O *coeficiente de performance de bomba de calor* ε_p é a razão entre o calor liberado para o sistema quente e o trabalho extraido do RRT, dando

$$\varepsilon_p = \frac{đQ}{(-đW_{RWS})} = \frac{T_h}{T_h - T_c}.$$

4.2.3 O ciclo de Carnot:

Em todas as seções anteriores não especificamos os processos pelos quais calor e trabalho são efetivamente usados para modificar os estados do sistema primário. Entretanto, sabemos que devemos usar sistemas auxiliares para que essa transferência se dê (dispositivos, máquinas, etc.) Para que a análise que fizemos anteriormente continue valendo, é necessário que os estados iniciais e finais destes sistemas auxiliares sejam exatamente os mesmos, de modo que tais valores não entrem no cômpto geral das alterações de energia e/ou entropia. Assim, é necessário que se realize um *ciclo* (com respeito às variáveis termodinâmicas) nestes sistemas auxiliares: a este ciclo chamamos o *ciclo de Carnot*.

Vamos considerar um caso particular em que o sistema quente (primário) e o sistema frio (RRT) sejam banhos térmicos (frio e quente, respectivamente). Com isso poderemos fazer uma análise que não entrará em detalhes de integração, etc e que se dará segundo transferências finitas, ao invés de infinitesimais[1]. O ciclo de Carnot se dá em quatro passos:

1. O sistema auxiliar que se encontra inicialmente à mesma temperatura do sistema primário (o reservatório quente) é colocado em contato com este reservatório e o RRT. Este sistema auxiliar é então feito passar por um processo isotérmico (uma expansão isotérmica de um êmbolo, por exemplo) de modo a variar sua entropia. Neste processo há um fluxo de calor entre o reservatório quente para o sistema auxiliar e uma transferência de calor ocorre do sistema auxiliar para o RRT;

2. Retira-se o contato entre o sistema auxiliar e mantém o contato com o RRT fazendo-se este sistema auxiliar expandir adiabaticamente até que sua temperatura caia àquela do reservatório frio. Neste caso, mais trabalho é transferido do sistema auxiliar para o RRT. A entropia do sistema auxiliar não muda, sendo o processo isentrópico (ocorrendo sobre uma curva adiabática);

3. O sistema auxiliar é colocado em contato com o sistema frio e o RRT e é comprimido isotermicamente de modo a fazer com que a entropia do

[1] Se os sistemas quente e frio forem RHS, ao invés de reservatórios (banhos), o ciclo de Carnot deve ser considerado a partir de passos infinitesimais e as considerações acima devem ser feitas a partir de integrações sobre as capacidades térmicas.

sistema auxiliar volte ao valor original. No processo há nova transferência de trabalho, mas agora é uma transferência de trabalho do RRT para o sistema auxiliar, havendo ainda uma transferência de calor do sistema auxiliar para o reservatório frio;

4. Finalmente o sistema auxiliar é comprimido adiabaticamente e recebe trabalho do RRT, fazendo com que o sistema auxiliar volte para sua situação original nas diversas variáveis termodinâmicas e completando o ciclo. Tal processo é feito isentropicamente.

Em todo este processo temos que:

O calor retirado do sistema primário (quente) no processo (1) é a área sob o gráfico, dada opr $T_h \Delta S$, enquanto que o trabalho transferido para o sistema frio durante o processo (3) é dado pela área sob o gráfico, dada por $T_c \Delta S$. A diferença $(T_h - T_c)\,\Delta S$ é o trabalho líquido transferido para o RRT no ciclo completo. O coeficiente de performance deste tipo de processo é dado pela razão entre a transferência líquida de trabalho do RRT e a transferência *total* de calor do sistema primário, dando

$$\varepsilon_e = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h},$$

como já havíamos visto.

As máquinas reais nunca atingem um ideal de eficiência termodinâmica, de modo que os coeficientes já descritos são apenas valores máximos. Em geral chega-se a uns 30 ou 40% da eficiência termodinâmica devido a atritos mecânicos internos, etc.

4.3 Exercícios do capítulo:

Exercise 80 ***(4.1-1)*** *Temos um mol de gás ideal (sistema A) à temperatura T_a e volume V_a. E temos um mol de fluido de Van der Waals (sistema B) à temperatura T_b e volume V_b. No caso eu questão, sabemos que*

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

de modo que, como

$$\Delta U_1 = cR\,(T_b - T_a)\,, \quad \Delta U_b = cR\,(T_f - T_b)$$

o que implica que

$$T_f = T_a,$$

ou seja, há uma inversão de temperatura. Para que o processo seja fisicamente possível, temos que ter $\Delta S \geq 0$, de modo que

$$\Delta S = cR \ln\left(\frac{T_b}{T_a}\right) + cR \ln\left(\frac{RT_a - a/v_b}{RT_b - a/v_a}\right) \geq 0$$

o que dá, finalmente

$$\ln\left(\frac{T_b\left(RT_a - a/v_b\right)}{T_a\left(RT_b - a/v_a\right)}\right) \geq 0$$

e, portanto,

$$T_b/v_b \geq T_a/v_a.$$

Exercise 81 ***(4.1-3)*** *Temos que*

$$C\left(T\right) = DT^n$$

de modo que calculamos

$$U = \int C\left(T\right)dT = \frac{DT^{n+1}}{n+1} + const., \quad S = \int \frac{C\left(T\right)}{T}dT = \frac{DT^n}{n} + const.$$

mostrando que temos

$$U = \frac{D}{n+1}\left[\frac{nS}{D}\right]^{(n+1)/n} f\left(V\right) = \frac{n^{(n+1)/n}}{n+1}D^{-1/n}S^{(n+1)/n}f\left(V\right),$$

uma vez que estamos sempre considerando a capacidade térmica ***a volume constante****. Ora, temos que escrever* $f\left(V\right)$ *de modo que* U *seja uma funçã̃o homogênea linear, ou seja,* $S \to \lambda S$ *e* $V \to \lambda V$ *devem implicar* $U \to \lambda U$*. Mas então*

$$U = \frac{n^{1+1/n}}{n+1}D^{-1/n}S^{1+1/n}V^{-1/n}.$$

Para calcular o trabalho ***máximo*** *que pode ser liberado, deixando os dois sistemas em uma mesma temperatura, basta lembrar que devemos ter* $\Delta S = 0$*, de modo que*

$$\Delta S = \frac{D}{n}\left[2T_f^n - T_{10}^n - T_{20}^n\right] = 0 \Rightarrow T_f = \left(\frac{T_{10}^n + T_{20}^n}{2}\right)^{1/n}$$

e a energia fica

$$\Delta U = \frac{D}{n+1}\left[2\left(\frac{T_{10}^n + T_{20}^n}{2}\right)^{(n+1)/n} - T_{10}^{n+1} - T_{20}^{n+1}\right]$$

e o trabalho, dado por $W_{RRT} = -\Delta U$ *fica*

$$W_{RRT} = \frac{D}{n+1}\left[T_{10}^{n+1} + T_{20}^{n+1} - 2\left(\frac{T_{10}^n + T_{20}^n}{2}\right)^{(n+1)/n}\right]$$

que, para $n = 2$*, implica em*

$$W_{RRT} = \frac{D}{3}\left[T_{10}^3 + T_{20}^3 - \frac{1}{\sqrt{2}}\left(T_{10}^2 + T_{20}^2\right)^{3/2}\right],$$

como desejado.

Exercise 82 ***(4.2-3)*** *Temos uma expansão livre e, assim,* $\Delta u = 0$. *Deste modo*

$$dS = \frac{P}{T}dV$$

e como é um gás monoatômico ideal

$$PV = NRT$$

de modo que

$$\frac{P}{T} = \frac{NR}{V}$$

e assim

$$dS = \frac{NR}{V}dV$$

e, por integração,

$$\Delta S = \int_{V_i}^{V_f} \frac{NR}{V}dV = NR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right).$$

Exercise 83 ***(4.2-4)*** *Temos agora que*

$$T = Av^2/s, \quad P = -2Av\ln\left(s/s_0\right)$$

e queremos encontrar $T_f = T_f\left(T_o, v_o, v_f\right)$. *Da primeira equação encontramos facilmente que*

$$\frac{s_f}{s_0} = \frac{T_0}{T_f}\frac{v_f^2}{v_0^2}.$$

Para encontrar a expressão de s_f/s_0 *em termos das variáveis* v_0, v_f, *usamos o fato de estarmos considerando uma expansão livre, para a qual devemos ter*

$$ds = \frac{P}{T}dv,$$

de modo que

$$ds = -\frac{2Av\ln\left(s/s_0\right)}{Av^2/s}dv$$

ou ainda

$$\frac{ds}{s\ln\left(s/s_0\right)} = -\frac{2}{v}dv.$$

Integrando, temos

$$\int \frac{d\left(s/s_0\right)}{\left(s/s_0\right)\ln\left(s/s_0\right)} = \ln\left(\frac{v_f}{v_0}\right)^{-2}.$$

A primeira integral pode ser resolvida facilmente por substituição: $\xi = \ln\left(s/s_0\right)$, $d\xi = d\left(s/s_0\right)/\left(s/s_0\right)$, *de modo que*

$$\int \frac{d\xi}{\xi} = \ln\xi = \ln\left(\ln\left(s_f/s_0\right)\right) = \ln\left(\frac{v_0}{v_f}\right)^2$$

dando

$$\frac{s_f}{s_0} = \exp\left(\frac{v_0^2}{v_f^2}\right)$$

de modo que ficamos, finalmente, com

$$\exp\left(\frac{v_0^2}{v_f^2}\right) = \frac{T_0}{T_f}\frac{v_f^2}{v_0^2}$$

e, portanto,

$$T_f = \frac{T_0 \exp x}{x}, \quad x = \left(v_0/v_f\right)^2.$$

Exercise 84 ***(4.4-1)*** *Temos que $C = A + BT$. Calculamos imediatamente*

$$\begin{array}{c}\Delta U = \int_{T_{10}}^{T_f} C_1(T)\,dT + \int_{T_{20}}^{T} C_2(T)\,dT = A\left(T_f - T_{10}\right) + 1/2B\left(T_f^2 - T_{10}^2\right) + \\ A\left(T_f - T_{20}\right) + 1/2B\left(T_f^2 - T_{20}^2\right) = A\left(2T_f - T_{10} - T_{20}\right) + \\ 1/2B\left(2T_f^2 - T_{10}^2 - T_{20}^2\right)\end{array}.$$

Também calculamos

$$\begin{array}{c}\Delta S = A\ln\left(\frac{T_f}{T_{10}}\right) + B\left(T_f - T_{10}\right) + A\ln\left(\frac{T_f}{T_{20}}\right) + B\left(T_f - T_{20}\right) = \\ A\ln\left(\frac{T_f^2}{T_{10}T_{20}}\right) + B\left(2T_f - T_{10} - T_{20}\right)\end{array}.$$

Temos que exigir $\Delta U = 0$ por conservação de energia. Assim,

$$\Delta U = 0 = A\left(2T_f - T_{10} - T_{20}\right) + 1/2B\left(2T_f^2 - T_{10}^2 - T_{20}^2\right).$$

Substituindo valores, temos

$$2\times 10^{-2}T_f^2 + 16T_f - \left[8\left(400+200\right) + 10^{-2}\left(16000+4000\right)\right] = 0$$

cuja solução fica

$$T_f = 307.1K.$$

Assim,

$$\Delta S = 8\ln\left(\frac{307.1^2}{200\times 400}\right) + 2\times 10^{-2}\left(614.2 - 600\right) = 1.6$$

Exercise 85 ***(4.4-2)*** *Os dois primeiros corpos possuem capacidade térmica dada por*

$$C = A + BT,$$

de modo que, colocados em contato, implicam em

$$\Delta U = \int_{T_{10}}^{T_f} CdT + \int_{T_{20}}^{T_f} CdT = \left[BT_f^2 + 2AT_f - \frac{1}{2}B\left(T_{10}^2 + T_{20}^2\right) - A\left(T_{10} + T_{20}\right)\right].$$

Temos que $A = 8$ *e* $B = 0.02$. *Além disso,* $T_{10} = 400$ *e* $T_{20} = 200$. *Assim,*

$$\Delta U = 0.02T_f^2 + 16T_f - 0.01\left(400^2 + 200^2\right) - 8\left(600\right) = 0,$$

cuja solução é

$$T_f = 307.1067812K.$$

Pegando o corpo 2 *e colocando em contato com o corpo* 3, *que possui* $C_3 = BT$, *temos*

$$\Delta U = \int_{T_f}^{T_{20}} \left(A + BT\right) dT + \int_{T_{30}}^{T_{20}} BTdT = BT_{20}^2 - \frac{1}{2}BT_f^2 - \frac{1}{2}BT_{30}^2 + A\left(T_{20} - T_f\right) = 0$$

de modo que

$$0.02\left(200\right)^2 - 0.01\left(307.11\right)^2 - 0.01T_{30}^2 + 8\left(200 - 307.11\right) = 0$$

e assim

$$-1000.045521 - 0.01T_{30}^2 = 0$$

que não possui solução real, de modo que não há temperatura T_{30} *que seja capaz de fazer o corpo* 2 *retornar à temperatura inicial.*

Exercise 86 ***(4.4-3)*** *Já feito no corpo do texto.*

Exercise 87 ***(4.4-4)*** *Os dois corpos têm capacidades térmicas iguais que são independentes da temperatura. Assim, a temperatura de equilíbrio, pelos cálculos feitos no texto, fica*

$$T_f = \frac{C_1T_{10} + C_2T_{20}}{C_1 + C_2} = \frac{C\left(T_{10} + T_{20}\right)}{2C} = \frac{T_{10} + T_{20}}{2},$$

como desejado.

Exercise 88 ***(4.4-5)*** *Temos que*

$$C = A/T.$$

Assim,

$$\Delta U = \int C\left(T\right) dT = A\ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right).$$

Se temos dois sistemas assim, com temperaturas T_{10} *e* T_{20}, *então ficamos com*

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = A\ln\left(\frac{T_f}{T_{10}}\right) + A\ln\left(\frac{T_f}{T_{20}}\right) = A\ln\left(\frac{T_f^2}{T_{10}T_{20}}\right)$$

de modo que a temperatura de equilíbrio fica, por $\Delta U = 0$ *(conservação da energia)*

$$T_f = \sqrt{T_{10}T_{20}}.$$

Exercise 89 ***(4.5-1)*** *Temos que* $U = (3/2)RT$ *e* $T_{res} = 300K$*. Assim,*

$$\Delta U = \frac{3}{2}R\Delta T, \quad \Delta S = R\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{V_0}\right)\right].$$

Como as temperaturas inicial e final são as mesmas $T = 400K$*, temos que* $\Delta U = 0$ *e, portanto,*

$$\Delta S = R\ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right) = R\ln 2,$$

uma vez que $V_0 = 10^{-3}m^3$ *e* $V_f = 2\times 10^{-3}m^3$*. O trabalho que pode ser liberado é exatamente esta quantidade multiplicada pela temperatura do RRC:* T_{res}*, pois*

$$W_{RRT} = T_{res}\Delta S_{subsystem} - \Delta U_{subsystem} = T_{res}\Delta S_{subsystem} = 300R\ln 2.$$

Exercise 90 ***(4.5-2)*** *Temos que* $PV = RT$ *e* $U = cRT$*, para um mol. Temos também que* $V_0 = 10^{-3}m^3$ *e* $V_f = 2\times 10^{-3}m^3$ *e* $T_0 = 400K$*. Sabemos que*

$$S = s_0 + R\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{c}\left(\frac{V}{V_0}\right)\right].$$

Assim, na expansão isentrópica, em que ocorre a mudança $T_0 = 400K \to T_f = 300K$*, temos a alteração da energia dada por*

$$\Delta U^{(1)} = cR\,(300 - 400) = -100cR$$

ao mesmo tempo que temos

$$\Delta S = 0 \Rightarrow V_f^{(1)} = \left(\frac{400}{300}\right)^{c} V_0^{(1)}.$$

O trabalho desta etapa é $W^{(1)} = -\Delta U = 100cR$*. Em seguida o gás é expandido em contato com o reservatório e a temperatura é mantida a mesma. Temos assim* $\Delta U^{(2)} = 0$*, mas*

$$\Delta S = R\ln\left(\frac{V_f^{(2)}}{V_0^{(2)}}\right) = R\ln\left(\frac{V_f^{(2)}}{V_f^{(1)}}\right),$$

já que $V_f^{(1)} = V_0^{(2)}$*, como é óbvio. O trabalho realizado é*

$$W^{(2)} = T_{res}R\ln\left(\frac{V_f^{(2)}}{V_f^{(1)}}\right);$$

Na terceira etapa temos uma compressão do gás adiabática (até chegar ao volume $V_f = 2\times 10^{-2}m^3$ *e à temperatura* $T_f = 400K$*), de modo que devemos ter, novamente,* $\Delta S = 0$ *implicando que*

$$R\ln\left[\left(\frac{400}{300}\right)^{c}\frac{2\times 10^{-3}}{V_f^{(2)}}\right] = 0$$

dando

$$V_f^{(2)} = \left(\frac{400}{300}\right)^c V_f = \left(\frac{400}{300}\right)^c 2 \times 10^{-3}.$$

A variação de energia é dada por $\Delta U = cR\,(400 - 300) = 100cR$*, de modo que o trabalho é* $W^{(3)} = -100cR$*. Juntando os três processos, temos*

$$W^{Total} = W^{(1)} + W^{(2)} + W^{(3)} = 100cR + T_{res}R\ln(2) - 100cR = 300R\ln 2,$$

como esperado.

Exercise 91 ***(4.5-3)*** *Como é uma expansão livre, temos* $\Delta U = 0$ *e assim*

$$\Delta S = R\ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right) \Rightarrow W = T_{res}\Delta S = 300R\ln 2.$$

Exercise 92 ***(4.5-5)*** *Volume inicial* $v_0 = 0.001m^3$ *e temperatura inicial* $T_0 = 400K$*. Estado final* $v_f = 0.002m^3$ *e temperatura final* $T_f = 400K$*. A variação de energia é dada por*

$$\Delta u_{sys} = cR\,(T_f - T_0) = 0.$$

Temos ainda

$$\Delta s_{RRC} + \Delta s_{sys} = \int_{300}^{T_f} \frac{R}{T}\left(2 + \frac{T}{150}\right) dT = 2R\ln\left(\frac{T_f}{300}\right) + \frac{R}{150}\,(T_f - 300) + R\ln 2 = 0$$

Finalmente,

$$Q_{RRC} = \int_{300}^{T_f}\left(2 + \frac{T}{150}\right) RdT = 2\,(T_f - 300) + \frac{1}{300}\left(T_f^2 - 300^2\right).$$

Usando a equação para a entropia, temos que

$$T_f = 250.33,$$

que, substituído na equação seguinte, fornece

$$Q_{RRC} = -190.4585549$$

De modo que

$$W_{RRT} = -\Delta u_{sys} - Q_{RRC} = 190.458555.$$

Exercise 93 ***(4.5-9)*** *Temos que* $C_1(T) = C_2(T) = C$*. Assim,*

$$\Delta U = C\,(2T_f - T_{10} - T_{20}), \quad \Delta S = C\ln\left(\frac{T_f^2}{T_{10}T_{20}}\right).$$

Não há um RRC presente, de modo que o trabalho máximo passível de ser liberado se relaciona com a condição

$$\Delta S = 0 \Rightarrow T_f = \sqrt{T_{10}T_{20}}$$

e, portanto,

$$\Delta U = C\left(2\sqrt{T_{10}T_{20}} - T_{10} - T_{20}\right)$$

e o trabalho fica

$$W_{RRT} = -\Delta U = C\left[\sqrt{T_{20}} - \sqrt{T_{10}}\right]^2.$$

Se temos $C = 8J/K$, $T_{10} = 100^oC$ *e* $T_{20} = 0^oC$, *então*

$$T_f^{\min} = \sqrt{373 \times 273} = 46.1^oC$$

Tiramos $T_f^{\max}$ *da condição de que* $\Delta U = 0$ *(sem levar em conta* $\Delta S = 0$, *caso em que sabemos que* W_{RRT} *é máximo). Assim,*

$$T_f^{\max} = \frac{100 + 0}{2} = 50^oC.$$

Finalmente, temos

$$W_{RRT}^{\max} = 8\left[\sqrt{373} - \sqrt{273}\right] = 62.3J.$$

Exercise 94 ***(4.5-10)*** *Temos que* $C(T) = a/T$. *Assim,*

$$\Delta U = \int C_1(T)\,dT + \int C_2(T)\,dT = a\ln\left(\frac{T_f^2}{T_{10}T_{20}}\right)$$

e também

$$\Delta S = \int \frac{C_1(T)}{T}dT + \int \frac{C_2(T)}{T}dT = -a\left[\frac{2}{T_f} - \frac{1}{T_{10}} - \frac{1}{T_{20}}\right].$$

Queremos que o processo seja reversível para, justamente, gerar o máximo de trabalho (não tem qualquer RRC presente, de modo que temos que tirar toda a energia do próprio sistema e é a entropia total—do sistema 1 somada à do sistema 2— que tem que se anular). Assim,

$$\Delta S = -a\left[\frac{2}{T_f} - \frac{1}{T_{10}} - \frac{1}{T_{20}}\right] = 0, \quad T_f = \frac{2T_{10}T_{20}}{T_{10} + T_{20}}$$

Mas então, temos que

$$\Delta U = a\ln\frac{4T_{10}^2T_{20}^2}{\left(T_{10} + T_{20}\right)^2\left(T_{10}T_{20}\right)}.$$

Agora, se temos $T_{10} = T_{20}$, então é óbvio que $\Delta U = 0$, como esperado. Se, por outro lado, temos $T_{20} = 2T_{10}$, então

$$\Delta U = a \ln \frac{16T_{10}^4}{9T_{10}^2 \times 2T_{10}^2} = a \ln \frac{8}{9}$$

e o trabalho pode ser escrito como

$$W_{RWS} = -\Delta U_{subsystem} = -a \ln \frac{8}{9} = a \ln \frac{9}{8}.$$

Exercise 95 ***(4.5-11)*** *Temos $C_1(T) = aT$ e $C_2(T) = 2bT$ e há apenas os dois corpos envolvidos e um RRT. Queremos que seja liberado o maior trabalho possível. Assim,*

$$\Delta S = \int \frac{C_1(T)}{T} dT + \int \frac{C_2(T)}{T} dT = a(T_f - T_{10}) + 2b(T_f - T_{20}) = 0$$

de modo que

$$T_f = \frac{aT_{10} + 2bT_{20}}{a + 2b}$$

e o trabalho máximo liberado vem do cálculo de

$$\Delta U = \int C_1(T)\, dT + \int C_2(T)\, dT = \frac{1}{2}a\left(T_f^2 - T_{10}^2\right) + b\left(T_f^2 - T_{20}^2\right)$$

de modo que

$$\Delta U = -\frac{b\left(aT_{10}^2 + aT_{20} - 2aT_{10}T_{20} - 2bT_{20}^2 + 2bT_{20}\right)}{a + 2b}$$

e o trabalho fica

$$W_{RRT} = \frac{b\left(aT_{10}^2 + aT_{20} - 2aT_{10}T_{20} - 2bT_{20}^2 + 2bT_{20}\right)}{a + 2b}.$$

Exercise 96 ***(4.5-12)*** *Temos que $N = 1$. Sabemos que*

$$\Delta s = R \ln \left[\left(\frac{T_f}{T_i} \right)^c \frac{v_f - b}{v_i - b} \right] + C \ln \frac{T_f}{T_0} = 0$$

cuja solução é

$$\left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{cR} \left(\frac{v_f - b}{v_i - b} \right)^R \frac{T_f^C}{T_0^C} = 1$$

e, portanto,

$$T_f^{C+cR} = \left(\frac{v_i - b}{v_f - b} \right)^R T_i^{cR} T_0^C$$

e assim,

$$T_f = \left[\left(\frac{v_i - b}{v_f - b} \right)^R T_i^{cR} T_0^C \right]^{1/(cR+C)}.$$

Exercise 97 ***(4.5-13)*** *A capacidade térmica é C constante e há um RRC presente. Assim*

$$\Delta U = C\left(T_f - T_0\right), \quad \Delta S = C\ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right).$$

Usa-se o reservatório de calor para ceder trabalho para o reservatório de trabalho. Neste caso, temos que

$$W_{RRT} = T_{res}\Delta S_{subsystem} - \Delta U_{subsystem}.$$

Assim, ficamos com

$$W_{RRT} = T_{res}C\ln\left(\frac{T_{res}}{T_0}\right) - C\left(T_{res} - T_0\right).$$

Exercise 98 ***(4.5-14)*** *É uma aplicação do exercício anterior. O ambiente é o reservatório que está a $5^oC = 278K$. O sistema, água, está a uma temperatura de $90^oC = 363K$. A capacidade térmica molar é dada por $C = 75J/moleK$. Assim, para um mole,*

$$W_{RRT} = 278 \times 75\ln\left(\frac{278}{363}\right) - 75\left(278 - 363\right) = 812.6J$$

Temos, entretanto, $1Kg$ de água e precisamos saber quantos moles há nesta massa de água: temos

$$\begin{array}{rcl} 1mol\ moléculas & \leftrightarrow & 18g/mol \\ n & \leftrightarrow & 1000g \end{array}$$

de modo que temos $n = 55.56$. Assim, o trabalho total fica

$$W_{RRT} = 812.6 \times 55.56 = 45148.12J$$

Exercise 99 ***(4.5-16)*** *Se colocarmos os três corpos juntos, temos que*

$$\Delta U = C\left(T_f - T_3\right) + C\left(T_f - T_2\right) + C\left(T_f - T_1\right)$$

e

$$\Delta S = C\ln\left(\frac{T_f^3}{T_3T_2T_1}\right) = 0,$$

de modo que

$$T_f = \sqrt[3]{T_1T_2T_3}$$

e assim,

$$W_{RRT} = C\left[3\sqrt[3]{T_1T_2T_3} - \left(T_1 + T_2 + T_3\right)\right].$$

Exercise 100 ***(4.5-17)*** *Temos dois corpos com capacidades térmicas dadas por*

$$C = A + 2BT.$$

Estes corpos estão a temperaturas $T_{10} = 200K$ e $T_{20} = 400K$.

1. *Pergunta-se a temperatura de equilíbrio mínima à qual eles podem ser levados. Para isso basta calcular*

$$\Delta S = A \ln\left(\frac{T_f^2}{T_{10}T_{20}}\right) + 2B\left(2T_f - T_{10} - T_{20}\right) = 0.$$

Sabendo-se que $A = 8J/K$ *e* $B = 2 \times 10^{-2} J/K^2$*, ficamos com*

$$\Delta S = 0 \Rightarrow 8 \ln\left[\frac{T_f^2}{80000}\right] + \frac{2}{25}T_f - 24 = 0$$

cuja solução fornece $T_f = 292.97K$*.*

2. *O maior trabalho fornecido ao RRT é dado por*

$$-\Delta U = A\left(2T_f - T_{10} - T_{20}\right) + B\left(2T_f^2 - T_{10}^2 - T_{20}^2\right) = 679.36J.$$

Exercise 101 ***(4.5-18)*** *As equações de estado são*

$$T = As/v^{1/2}, \quad P = T^2/4Av^{1/2},$$

onde A *é uma constante. Estado inicial* T_1 *e* V_1*. Estado final* T_2 *e* V_2*. RRC à temperatura* T_c *(*$T_c < T_2$*) com capacidade térmica*

$$C_V = BT^{1/2}.$$

As equações de estado permitem calcular

$$du = Tds - Pdv = A\left(sv^{-1/2}ds - \frac{1}{4}s^2v^{-3/2}dv\right) = d\left(\frac{1}{2}As^2v^{-1/2}\right),$$

de modo que

$$u = u_0 + (A/2)\, s^2 v^{-1/2}.$$

Com isso, podemos calcular a variação na energia do sistema como sendo

$$\Delta u = \frac{A}{2}\left(s_2^2 v_2^{-1/2} - s_1^2 v_1^{-1/2}\right),$$

onde

$$s_1 = A^{-1}T_1 v_1^{1/2}, \quad s_2 = A^{-1}T_2 v_2^{1/2},$$

de modo que

$$\Delta u_{sys} = \frac{1}{2A}\left(T_2^2 v_2 - T_1^2 v_1\right)$$

Com os dados, podemos calcular a variação na entropia no subsistema

$$\Delta s_{sys} = A^{-1}\left(T_2 v_2^{1/2} - T_1 v_1^{1/2}\right)$$

e com a capacidade térmica, é possível avaliar a variação da entropia no RRC como sendo

$$\Delta s_{RRC} = B\int_{T_c}^{T_f}\frac{T^{1/2}}{T}dT = -2B\left(T_f^{1/2} - T_c^{1/2}\right)$$

de modo que

$$\Delta s_{total} = A^{-1}\left(T_2V_2^{1/2} - T_1V_1^{1/2}\right) - 2\left(T_f^{1/2} - T_c^{1/2}\right) = 0,$$

de modo que

$$T_f = \left[T_c + \frac{1}{2AB}\left(T_2V_2^{1/2} - T_1V_1^{1/2}\right)\right]^2.$$

Para o RRC, temos ainda

$$Q_{RRC} = B\int_{T_c}^{T_f}T^{1/2}dT = \frac{2B}{3}\left(T_f^{3/2} - T_c^{3/2}\right).$$

A menor quantidade de trabalho será

$$W_{RRT} = -\Delta u_{sys} - Q_{RRC}.$$

Exercise 102 ***(4.7-1)*** *Temos que*

$$s = R\ln\left[(v-b)\left(u + a/v\right)^c\right] + s_0, \quad u = cRT - a/v$$

Considere o processo indicado na figura 4.1:Para o processo AB, temos que

Figure 4.1:

$\Delta T = 0$ *e, portanto,* $\Delta u = a/v_b - a/v_a = a\left(v_b - v_a\right)/v_bv_a$. *Também temos*

$$\Delta s_{AB} = R\ln\left[\left(v_b - b\right)T_h^c\right] - R\ln\left[\left(v_a - b\right)T_h^c\right] = R\ln\left(\frac{v_b - b}{v_a - b}\right).$$

O trabalho liberado no processo é dado, portanto, como

$$W_{AB} = T_h\Delta s - \Delta u = T_hR\ln\left(\frac{v_b - b}{v_a - b}\right) - a/v_a + a/v_b.$$

No trajeto BC estamos sobre uma isentrópica, de modo que $\Delta s = 0$, implicando que

$$\left(v_f^{BC} - b\right) T_c^c = \left(v_b - b\right) T_h^c \Rightarrow v_f^{BC} = \left(v_b - b\right) \left(\frac{T_h}{T_c}\right)^c + b$$

enquanto que $\Delta u_{BC} = cR\left(T_h - T_c\right) - a/v_f^{BC} + a/v_b$. O trabalho fica

$$W_{BC} = -\Delta u_{BC} = -cR\left(T_h - T_c\right) + a/v_f^{BC} - a/v_b.$$

*No trajeto CD temos que $T = T_c$ e obtemos rapidamente que $\Delta u_{CD} = -a/v_f^{CD} + a/v_f^{BC}$. O volume v_f^{CD} pode ser calculado lembrando que a linha DA é uma isentrópica, de modo que **nela**, devemos ter*

$$v_f^{CD} = \left(v_a - b\right) \left(\frac{T_h}{T_c}\right)^c + b$$

e assim,

$$\Delta s_{CD} = R \ln \left[\frac{\left(v_a - b\right)}{\left(v_b - b\right)} \frac{\left(T_h/T_c\right)^c}{\left(T_h/T_c\right)^c}\right] = R \ln \left(\frac{v_a - b}{v_b - b}\right)$$

e o trabalho fica dado por

$$W^{CD} = T_c R \ln \left(\frac{v_a - b}{v_b - b}\right) - a/v_f^{BC} + a/v_f^{CD}.$$

Por fim, no trajeto DA, temos compressão adiabática com $\Delta s = 0$, $\Delta u_{DA} = cR\left(T_c - T_h\right) - a/v_a + a/v_f^{CD}$, de modo que o trabalho fica

$$W^{DA} = -cR\left(T_c - T_h\right) + a/v_a - a/v_f^{CD}.$$

O trabalho total fica

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = \left[T_h R \ln \left(\tfrac{v_b - b}{v_a - b}\right) - a/v_a + a/v_b\right] + \left[-cR\left(T_h - T_c\right) + a/v_f^{BC} - a/v_b\right] + \left[T_c R \ln \left(\tfrac{v_a - b}{v_b - b}\right) - a/v_f^{BC} + a/v_f^{CD}\right] + \left[-cR\left(T_c - T_h\right) + a/v_a - a/v_f^{CD}\right]$$

dando

$$W = \left(T_h - T_c\right) R \ln \left(\frac{v_b - b}{v_a - b}\right).$$

Note agora que $\Delta s_{AB} = R \ln \left(\frac{v_b - b}{v_a - b}\right)$ e, portanto, $Q_{AB} = T_h R \ln\left[\left(v_b - b\right)/\left(v_a - b\right)\right]$. Assim, temos que

$$\frac{W}{Q} = \frac{T_h - T_c}{T_h},$$

que é a eficiência de Carnot.

Exercise 103 ***(4.7-2)*** *Temos agora um cilindro com radiação eletromagnética. As equações são*

$$U = bVT^4, \quad S = \frac{4}{3}bVT^3,$$

que já colocamos em termos da temperatura para tornar a análise mais simples. Na primeira parte do ciclo $V_A \to V_V$, T_h fixo. Temos

$$\Delta U = bT_h^4 \left(V_B - V_A\right), \quad \Delta S = \frac{4}{3}bT_h^3 \left(V_B - V_A\right)$$

de modo que

$$W_{AB} = T_h \Delta S - \Delta U = -\frac{b}{3}T_h^4 \left(V_B - V_A\right).$$

Na segunda parte do ciclo temos $V_B \to V_C$ e $T_h \to T_c$, mas é alteração isentrópica. Assim, $\Delta S = 0$ implicando que

$$\frac{4}{3}bV_C T_c^3 = \frac{4}{3}bV_B T_h^3 \Rightarrow V_C = \left(\frac{T_h}{T_c}\right)^3 V_B$$

e o trabalho fica

$$W_{BC} = -\Delta U = bV_C T_c^4 - bV_B T_h^4 = bV_B T_h^3 \left(T_c - T_h\right).$$

Na terceira parte do ciclo, temos $V_C \to V_D$, T_c fixo, dando

$$\Delta U = b\left(V_D - V_C\right) T_c^4.$$

Entretanto, V_D está no mesmo adiabat de V_A, de modo que

$$\frac{4}{3}bV_D T_c^3 = \frac{4}{3}bV_A T_h^3 \Rightarrow V_D = V_A \left(\frac{T_h}{T_c}\right)^3$$

e, assim,

$$\Delta U = bT_c T_h^3 \left(V_A - V_B\right).$$

A variação de entropia nesta parte fica

$$\Delta S = \frac{4}{3}bT_c^3 \left(V_D - V_C\right) = \frac{4}{3}bT_h^3 \left(V_A - V_B\right)$$

de modo que o trabalho na terceira parte do ciclo fica

$$W_{CD} = T_c \Delta s - \Delta U = -\frac{b}{3}T_h^3 T_c \left(V_A - V_B\right).$$

Finalmente, na última parte do ciclo, temos $V_D \to V_A$ e $T_c \to T_h$, de modo que

$$\Delta U = bV_A T_h^4 - bV_D T_c^4 = bV_A \left(T_h - T_c\right) T_h^3$$

e $\Delta S = 0$. O trabalho fica

$$W_{DA} = bV_A \left(T_h - T_c\right) T_h^3.$$

O trabalho total fica

$$W = \left[-\tfrac{b}{3}T_h^4\left(V_B - V_A\right)\right] + \left[bV_BT_h^3\left(T_c - T_h\right)\right] \\ + \left[-\tfrac{b}{3}T_h^3T_c\left(V_A - V_B\right)\right] + \left[bV_A\left(T_h - T_c\right)T_h^3\right]$$

dando

$$W = \frac{4}{3}bT_h^3\left(T_c - T_h\right)\left(V_B - V_A\right)$$

de modo que

$$\frac{W}{-Q} = \frac{4/3bT_h^3\left(T_c - T_h\right)\left(V_B - V_A\right)}{-4/3bT_h^4\left(V_B - V_A\right)} = \frac{T_h - T_c}{T_h},$$

como desejado.

Chapter 5

Formulações alternativas

5.1 Nona Aula (30/04/2008):

5.1.1 O Princípio de mínima energia:

Pode-se usar o princípio de entropia máxima para se obter uma série de importantes resultados na teoria termodinâmica. Entretanto, a termodinâmica se caracteriza, mais do que outras áreas da física, por ter seus problemas grandemente simplificados em função da escolha particular das variáveis importantes. Assim, uma descrição em termos do princípio de entropia máxima, ainda que adequada em princípio, pode ser do ponto de vista prático inútil, já que o problema pode se tornar tão complexo que sua solução fica indisponível.

Já mencionamos anteriormente que o princípio de entropia máxima é equivalente ao princípio de energia mínima. Assim, eventualmente, um problema formulado a partir do princípio de energia mínima pode se tornar muito mais simples do que se formulado a partir do princípio de entropia máxima, mesmo que estes princípios sejam *teoricamente equivalentes*[1].

Já estudamos o espaço de configuração termodinâmico e sabemos que devemos escrevê-lo a partir das variáveis termodinâmicas extensivas. Assim, por exemplo, se temos um problema no qual vale a equação fundamental

$$u = Bs^{5/2}v^{-1/2},$$

então podemos expressar essa equação como a superfície mostrada na figura a seguir (onde fizemos $B = 1$), onde também apresentamos o plano $u = 20$ de energia constante. A curva que é o resultado da intersecção do plano $u = 20$

[1] Algo semelhante ocorre quando tentamos resolver certos problemas em equações diferenciais parciais; se o problema tem, naturalmente, simetria esférica e tentamos resolvê-lo em um sistema de coordenadas cartesiano, a solução pode se tornar tão complexa a ponto de não conseguirmos resolvê-lo. Na mecânica clássica temos também situação similar: podemos lançar mão das formulações de Lagrange, Hamilton ou Newtoniana, dependendo de quais variáveis (coordenadas generalizadas, coordenadas e momenta generalizados ou diagrama de forças) são as mais simplificadoras. Esse fenômeno, em termodinâmica, atinge graus muito maiores.

Figure 5.1: Gráfico da superfície de energia para a equa ção fundamental apresentada no texto. Também é mostrado o plano que define a energia livre $u = 20$ constante.

com a superfície mostrada no gráfico fica dada por $(B = 1)$

$$s = 20^{2/5} v^{1/5}$$

e pode ser representada como na figura a seguir.Este último gráfico nos diz que,

Figure 5.2: A curva que representa a intersecção entre o plano de energia constante $u = 20$ e a superfície de energia para a equa ção fundamental apresentada no texto.

para uma energia $u = 20$ (constante), e volume variando entre 0 e 10, o maior valor da entropia se dá para $v = 10$.

Este mesmo problema poderia ter sido resolvido olhando-se para a equação

fundamental tomando-se a entropia como variável dependente, de modo que

$$s = B^{2/5} u^{2/5} v^{1/5}$$

o que dá uma superfície como a mostrada na figura a seguir, em que também apresentamos o plano $s = 2.5$.Neste gráfico, para uma entropia constante e igual

Figure 5.3: Gráfico da superfície de entropia para a equação fundamental apresentada no texto. Também é mostrado o plano que define a entropia $s = 2.5$ constante.

a 2.5, temos a curva ($B = 1$)

$$u = 2.5^{5/2} v^{-1/2}$$

que é representada graficamente como na figura a seguir.Assim, para uma entropia constante e igual a 2.5, a energia mínima que nosso sistema pode possuir, para o volume molar no intervalo $(0, 10]$ é obtida em $v = 10$.

No primeiro caso saberemos que o equilíbrio estará dado pelo ponto de máximo da curva que dá a entropia em termos do volume (u constante), enquanto que no segundo caso saberemos que o equilíbrio termodinâmico estará dado pelo ponto de *mínimo* da curva que fornece a energia em termos do volume molar (s constante). Assim, os dois princípios a seguir são totalmente equivalentes:

Theorem 104 ***(Princípio da Máxima Entropia)*** *O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno não restrito é tal que maximiza a entropia para um dado valor da energia interna total.*

Theorem 105 ***(Princípio da Mínima Energia)*** *O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno não restrito é tal que minimiza a energia para um dado valor da entropia total.*

Figure 5.4: A curva que representa a intersecção entre o plano de entropia constante $s = 2.5$ e a superfície de entropia para a equação fundamental apresentada no texto.

Proof. (informal) Até agora, entretanto, não demonstramos a equivalência destes dois princípios fundamentais. Para fazê-lo, considere uma situação em vale o princípio de máxima entropia e em que o sistema está em equilíbrio, mas (por contradição) a energia interna *não* é mínima. Poderíamos então retirar energia do sistema em forma de trabalho mantendo a entropia constante e, depois, fazer esta energia voltar para o sistema na forma de calor. A entropia do sistema iria aumentar, uma vez que $đQ = TdS$ e o sistema iria voltar para a sua situação original de energia. Entretanto, o sistema na posição final teria uma entropia *maior* do que aquela da posição inicial; ora, isso é uma contradição, uma vez que supusemos que o sistema estava em equilíbrio e que valia o princípio de máxima entropia. Assim, o princípio de máxima entropia implica aquele de mínima energia. Devemos ainda mostrar que o princípio de mínima energia implica o de máxima entropia, o que faremos nos exercícios. ■

Proof. (formal) Do ponto de vista formal, considere que vale o princípio da máxima entropia, ou seja, que vale, para o equilíbrio de sistemas termodinâmicos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = 0 \text{ e } \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U < 0.$$

Vale a pena lembrar que o significado da derivada $(\partial S/\partial V)_U$ representa a variação da entropia com relação à variável extensiva que se encontra livre para variar, mantendo-se fixa a energia, que é exatamente o conteúdo do princípio da máxima entropia. Agora temos que calcular a derivada da energia em função de V (a entropia constante, como dito no princípio de mínima energia) para

mostrar que ela deve representar um ponto de mínimo[2]. Assim,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = 0,$$

mostrando que U, de fato, possui um extremo exatamente no ponto onde S o possui.

Para mostrar que este ponto é de mínimo, calculamos a derivada segunda de U para obter [fizemos $P = (\partial U/\partial V)$]

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_U$$

ou ainda

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = P\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_U = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_U,$$

uma vez que temos, no ponto, $P = 0$. Mas então

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = \left\{\frac{\partial}{\partial V}\left[-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V}\right]\right\}_S = -\frac{\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}}{\frac{\partial S}{\partial U}} + \frac{\partial S}{\partial V}\frac{\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^2} = -T\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} > 0,$$

de modo que $P = 0$ é um ponto em que U é mínima. ■

É importante ressaltar que estes dois princípios fornecem duas formas diferentes de se chegar ao equilíbrio. Devemos sempre lembrar, entretanto, que qualquer que seja o modo pelo qual o equilíbrio é obtido, o estado de equilíbrio final do sistema **satisfaz ambos os princípios**.

Em capítulo anterior, mostramos que o equilíbrio térmico entre dois sistemas deve se dar quando ambos estiverem à mesma temperatura. Fizemos isso, entretanto, usando a representação de entropia. Podemos fazer o mesmo usando

[2] A relação

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X}$$

pode ser demonstrada da seguinte maneira: temos, pela suposição do teorema de mínima energia, que a função $S = S(U, V, N)$ é constante. Assim, temos que

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN = 0$$

e colcando $dN = 0$, chegamos a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U,$$

onde o termo $(\partial U/\partial V)_S$ é a entropia constante por ter sido essa a nossa suposição desde o início. Ficamos, então, com a expressão final

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V}.$$

a representação de energia. Assim, temos que

$$U = U^{(1)}\left(S^{(1)}, V^{(1)}, \left\{N_j^{(1)}\right\}\right) + U^{(2)}\left(S^{(2)}, V^{(2)}, \left\{N_j^{(2)}\right\}\right).$$

Sabemos os valores de todos os volumes e número de moles e eles não variam, visto que os sistemas são rígidos e impermeáveis; a energia total *também* não muda, visto ser o sistema fechado. Assim, a variável a ser computada é a entropia. Podemos fazê-lo assumindo que o estado de equilíbrio minimiza a energia, de modo que qualquer variação infinitesimal dela dará zero, ou seja,

$$dU = T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} = 0,$$

desde que tenhamos uma entropia total fixa (esse é o princípio de minimização da energia). Mas então, temos que

$$S = S^{(1)} + S^{(2)} \text{ e } dS = 0,$$

de modo que

$$dS^{(1)} = -dS^{(2)}$$

e, portanto,

$$dU = \left(T^{(1)} - T^{(2)}\right) dS^{(1)} = 0$$

dando

$$T^{(1)} = T^{(2)},$$

exatamente como quando usamos a representação de entropia.

5.1.2 Transformações de Legendre:

Tanto na representação de energia, como na representação de entropia, as variáveis independentes são sempre tomadas como sendo as variáveis extensivas do problema. Os parâmetros intensivos são sempre concebidos como conceitos derivados. Esta situação está em conflito com as práticas de laboratório em termodinâmica, nas quais geralmente se torna mais fácil controlar as variáveis intensivas do que as extensivas (de fato, instrumentos para a medição da entropia não existem, enquanto que instrumentos para o controle da temperatura são usuais).

Assim, interessa que sejamos capazes de reescrever todo o formalismo termodinâmico usando um ou mais parâmetros intensivos como variáveis independentes. Vejamos como isto pode ser feito.

Example 106 *Considere a equação fundamental*

$$u(s, v) = Av^{-2}\exp(s/R),$$

toda ela escrita em termos das variáveis extensivas v e s. Suponhamos que queremos escrever esta equação em termos da variável intensiva P (pressão). Se escrevermos

$$\psi(s, P) = u - (-Pv) = Av^{-2}\exp(s/R) + Pv, \tag{5.1}$$

observamos imediatamente que, se eliminarmos v desta expressão, poderemos chegar ao nosso resultado. Ora, sabemos que

$$\frac{\partial u}{\partial v} = -P,$$

de modo que ficamos com

$$P = 2Av^{-3}\exp\left(s/R\right) = 2u/v$$

Temos, então, duas equações

$$\begin{aligned} \psi\left(s,P\right) &= u + Pv = \frac{3}{2}Pv \\ u &= Av^{-2}\exp\left(s/R\right) \end{aligned}$$

Mas, então,

$$v = \left[\frac{2A\exp\left(s/R\right)}{P}\right]^{1/3},$$

chegamos a

$$\psi\left(s,P\right) = \frac{3}{2}P^{2/3}\left(2A\right)^{1/3}\exp\left(s/3R\right),$$

que é uma função apenas de s e P. Note que

$$\frac{\partial \psi}{\partial P} = v,$$

como seria de se esperar da expressão (5.1). Por que usamos o termo $(-Pv)$ como forma de eliminar a variável v? A resposta é simples se nos lembrarmos que temos

$$du = Tds - Pdv.$$

Assim, se colocamos

$$\psi = u + Pv$$

e diferenciamos, ficamos com

$$d\psi = du + Pdv + vdP = \left(Tds - Pdv\right) + Pdv + vdP = Tds + vdP,$$

indicando que a nova variável independente é P, não mais v.

Do exemplo anterior, portanto, concluímos que se temos uma função $Y\left(X_1, X_2, ...\right)$ que pode ser expressa em forma diferencial como

$$dY = \sum_j F_j dX_j,$$

onde

$$F_j = \left(\frac{\partial Y}{\partial X_j}\right)_{X_k},$$

então, se queremos escrever nosso formalismo em termos da variável F_K, por exemplo, basta escrever

$$\psi\left(X_1, X_2, \ldots, F_K, \ldots\right) = Y\left(X_1, X_2, \ldots\right) - F_K X_K,$$

uma vez que, assim, obteremos, por diferenciação

$$\begin{aligned} d\psi = dY - F_K dX_K - X_K dF_K = \textstyle\sum_j F_j dX_j - F_K dX_K - X_K dF_K \\ = \textstyle\sum_{j\neq K} F_j dX_j - X_K dF_K \end{aligned}$$

de modo que a função ψ passou a ser escrita em termos do parâmetro F_K como variável independente. Note ainda que

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial F_k}\right) = -X_K.$$

Estas transformações nos permitem definir uma série de funções importantes em termodinâmica, chamadas de *potenciais termodinâmicos*, que passamos a estudar em seguida. Fica-se, entretanto, com a impressão de que há um caráter arbitrário na definição da função ψ, obtida pela adição de um ou mais termos à equação relativa à função Y, de modo que podemos nos perguntar se essa função é representativa de sistemas termodinâmicos da mesma forma que a função Y supostamente era. Da mesma maneira que podemos passar da representação na energia para a representação da entropia, havendo uma reescrita do princípio para a nova variável (que passa de "mínimo de energia" para "máximo de entropia"), também no caso geral de uma transformação de Legendre, na mesma medida que há uma alteração na função termodinâmica, há *pari passu* uma alteração no princípio que a ela corresponde (mínimo, máximo, etc.) de modo que, a função *mais* o princípio a ela associado mantém a validez da descrição termodinâmica que a nova função enseja—este tópico será o assunto tratado em todo o capítulo 6. Apenas como ilustração, podemos definir a função potencial de Helmholtz a partir da substituição da entropia pela temperatura na equação fundamental para a energia livre, ou seja, a partir da equação

$$F = U - TS,$$

de modo que

$$\begin{aligned} dF = dU - TdS - SdT = (TdS - PdV + \mu dN) - TdS - SdT \\ = -SdT - PdV + \mu dN \end{aligned}$$

e, para este potencial, temos o princípio de minimização: *o valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno não restringido em um sistema em contato diatérmico com um reservatório térmico minimiza o potencial de Helmholtz sobre o conjunto de estados para os quais $T = T^r$, sendo T^r a temperatura do reservatório.* Vejam, portanto, que o conteúdo do princípio mudou conjuntamente com a mudança da definição da função.

5.2 Décima Aula (05/05/2008):

5.2.1 Os Potenciais Termodinâmicos:

Os potenciais termodinâmicos podem então ser definidos em termos de qual escolha fazemos para a troca da(s) variável(is) extensiva(s) pela(s) intensiva(s) correspondentes. Note que devemos sempre trocar as variáveis extensivas pelas intensivas correspondentes, ou seja, $S \leftrightarrow T$, $V \leftrightarrow P$, $N_j \leftrightarrow \mu_j$. Isto pode ser visto a partir dos desenvolvimentos anteriores, uma vez que estamos sempre procurando alterar a forma do termo diferencial $I_j de_j$ (I_j é variável intensiva, e_j é variável extensiva), de modo que sempre devemos incluir o termo $-I_j e_j$ de modo a obter a diferencial $-(e_j dI_j + I_j de_j)$ e assim passar de $I_j de_j$ para $-e_j dI_j$.

Temos, portanto:

1. Reresentação de Energia:
   (a) A *energia livre de Helmholtz*: substituição em $U[S,V,N]$ de S por T, dando $H[T,V,N]$;
   (b) A *entalpia*: substituição em $U[S,V,N]$ de V por P, dando $F[S,P,N]$;
   (c) A *energia livre de Gibbs*: substituição em $U[S,V,N]$ de S por T e V por P, dando $G[T,P,N]$;
2. Representação de Entropia:
   (a) A *função de Massieu* na temperatura: substituição em $S[U,V,N]$ de U por $1/T$, dando $M_U[1/T,V,N]$;
   (b) A *função de Massieu* na pressão: substituição em $S[U,V,N]$ de V por P/T, dando $M_V[U,P/T,N]$;
   (c) A *função de Massieu* na pressão e na temperatura: substituição em $S[U,V,N]$ de U por $1/T$ e de V por P/T, dando $M_{UV}[1/T,P/T,N]$;

É fácil mostrar que há dependência entre algumas funções de Massieu e os potenciais definidos na representação de energia. Assim, para a função de Massieu na temperatura, temos

$$M_U[1/T,V,N] = S - U/T = \frac{ST-U}{T} = -\frac{F}{T}$$

enquanto que para a função de Massieu na pressão e na temperatura, temos

$$M_{UV}\left[\frac{1}{T},\frac{P}{T},N\right] = S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V = -\frac{U-ST+PV}{T} = -\frac{G}{T}.$$

Note ainda que se tentarmos trocar *todas* as variáveis extensivas por variáveis intensivas, a solução é identicamente nula, devido à equação de Euler. De fato, na troca de todas as variáveis extensivas, teríamos a transformação de Legendre:

$$f = U - TS + PV - \mu N \equiv 0.$$

5.3 Exercícios do Capítulo:

Exercise 107 ***(5.3-1)*** *Achar a equação fundamental de um gás monoatômico na representação de Hemlholtz, de entalpia e de Gibbs. Na representação de entropia temos que*

$$S = Ns_0 + NR\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)}\right].$$

Note, entretanto, que temos que ter a equação na representação ***de energia****. Assim, invertemos esta equação para obter*

$$U = U_0\left(\frac{N}{N_0}\right)^{(c+1)/c}\left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/c}\exp\left(\frac{S-S_0}{cNR}\right).$$

1. *(Hemlholtz) A partir desta representação de energia, temos que a representação de Helmholtz é dada por*

$$F = U[T] = U - TS$$

e como

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{U}{cNR}$$

de modo que ficamos com:

$$F = cNRT - TNs_0 - NRT\ln\left[\left(\frac{cNRT}{cN_0RT_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)}\right]$$

dando

$$F = Nf_0 + NRT(c-1)\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N}\right)\right].$$

2. *(Entalpia) Agora temos*

$$H = U[P] = U + PV$$

com

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{U}{cV}$$

de modo que

$$H[S,P,N] = cPV + PV$$

e temos que eliminar a variável V. Usando a expressão para a energia, temos

$$\left(\frac{U}{U_0}\right)^c\left(\frac{N_0}{N}\right)^{(c+1)}\exp\left(\frac{S-S_0}{cNR}\right) = \frac{V_0}{V}$$

ou ainda

$$\left(\frac{PcV}{P_0cV_0}\right)^c\left(\frac{N_0}{N}\right)^{(c+1)}\exp\left(\frac{S-S_0}{cNR}\right) = \frac{V_0}{V}$$

de modo que

$$\left(\frac{P}{P_0}\right)^c \left(\frac{N_0}{N}\right)^{c+1} \exp\left(\frac{S-S_0}{cNR}\right) = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{c+1}$$

e eliminando V encontramos $H[S,P,N]$.

Exercise 108 ***(5.3-2)*** *Van der Waals é dado por*

$$s = R\ln\left[(v-b)\left(u+a/v\right)^c\right] + s_0$$

de modo que

$$u = \frac{1}{(v-b)^{1/c}} \exp\left[\left(s-s_0\right)/cR\right] - \frac{a}{v};$$

Temos que $f(T,v) = u - Ts$, com

$$T = -\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \frac{u+a/v}{cR} \Rightarrow u = -\frac{a}{v} + cRT.$$

Agora,

$$f = -\frac{a}{v} + (c-1)\,RT\ln\left[(v-b)\left(cRT\right)^c\right].$$

Exercise 109 ***(5.3-3)*** *Para a radiação temos*

$$S = \frac{4}{3} b^{1/4} U^{3/4} V^{1/4}$$

de modo que

$$U = \left(\frac{3}{4}\right)^{4/3} b^{-1/3} S^{4/3} V^{-1/3} = \alpha S^{4/3} V^{-1/3}.$$

1. *Para a representação em entalpia, temos (não há dependência em N):*

$$H = H[S,P] = U + PV$$

com

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V}.$$

Assim,

$$P = \frac{\alpha}{3}\left(\frac{S}{V}\right)^{4/3},$$

de modo que

$$V = \left(\frac{\alpha}{3}\right)^{3/4} P^{-3/4} S.$$

Com este resultado, podemos escrever

$$U = \alpha S^{4/3} V^{-1/3} = \alpha S^{4/3}\left(\frac{\alpha}{3}\right)^{-1/4} P^{1/4} S^{-1/3} = 3^{1/4}\alpha^{3/4} P^{1/4} S.$$

Assim, ficamos finalmente com

$$H[S,P] = \frac{4}{3}3^{1/4}\alpha^{3/4}P^{1/4}S,$$

cálculos similares valendo para as outras representações.

Exercise 110 ***(5.3.5)*** *Temos que*

$$S = \alpha(NVU)^{1/3}$$

e queremos escrever o resultado na representação de Gibbs. Assim, temos que primeiro escrever

$$U = \beta\frac{S^3}{NV}$$

e lembrar que

$$G = G[T,P] = U - ST + PV,$$

com

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad P = -\frac{\partial U}{\partial V}.$$

Assim, ficamos com

$$T = 3\beta\frac{S^2}{NV}, \quad P = \beta\frac{S^3}{NV^2}$$

e temos que eliminar U, S e V com estas equações. Note que

$$\frac{P}{T^2} = \frac{1}{9\beta}\frac{N}{S} \Rightarrow S = \frac{NT^2}{9\beta P}, \quad V = \frac{NT^3}{81\beta P^2}$$

de modo que

$$U = \frac{NT^3}{9\beta P}$$

e assim,

$$G = \frac{NT^3}{9\beta P} - \frac{NT^3}{9\beta P} + \frac{NT^3}{81\beta P} = \frac{NT^3}{81\beta P}.$$

Precisamos ainda calcular os coeficientes termodinâmicos. Para calcular $\alpha = \alpha(T,P)$ temos que encontrar uma relação entre V e T (e P) para fazer a derivação

$$\alpha(T,P) = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Ora, já encontramos tal relação, de modo que

$$\alpha(T,P) = \frac{1}{V}\frac{NT^2}{27\beta P^2},$$

o mesmo valendo para outros coeficientes.

Exercise 111 ***(5.3-6)*** *Temos que* $H[S,P,N] = U + PV$, *com*

$$S = A\left(NU + BV^2\right)^{1/2}$$

e

$$U = \frac{\alpha S^2 - \beta V^2}{N},$$

com

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{2\beta V}{N} \Rightarrow V = \frac{PN}{2\beta};$$

Assim,

$$H = \frac{\alpha S^2 - \beta V^2}{N} + PV = \frac{\alpha S^2}{N} + \frac{P^2 N}{4\beta}$$

que é o resultado desejado. Calculamos V *por diferenciação simplesmente reconhecendo que*

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} = \frac{PN}{2\beta},$$

como já havia sido obtido.

Exercise 112 ***(5.3-7)*** *Temos que*

$$H = AS^2 N^{-1} \ln\left(P/P_0\right)$$

e desejamos calcular $C_v(T,P)$. *Uma boa representação, portanto, seria aquela de Gibbs, que já é dada em termos destas variáveis* P *e* T. *Assim, devemos ir para esta representação fazendo*

$$G = H - ST,$$

eliminando S *e* H *usando*

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} = 2ASN^{-1}\ln\left(P/P_0\right) = 2H/S \Rightarrow S = \frac{NT}{2A\ln\left(P/P_0\right)}$$

Assim, ficamos com

$$G[T,P,N] = -H = -AS^2N^{-1}\ln\left(P/P_0\right) = -\frac{NT^2}{4A\ln\left(P/P_0\right)};$$

Agora sabemos que

$$C_p = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{N}{2A\ln\left(P/P_0\right)}.$$

Também podemos calcular κ_T *e* α. *De fato,*

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T$$

e

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_P.$$

Com estes resultados, podemos usar que

$$C_v = C_p - \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T},$$

já obtido no capítulo 3. Assim, temos

$$C_p = -\frac{N}{2A\ln\left(P/P_0\right)}, \quad \kappa_T = \frac{NT^2\left[2+\ln\left(P/P_0\right)\right]}{4P^2AV\ln^3\left(P/P_0\right)}$$

e

$$\alpha = \frac{NT}{2PAV\ln^2\left(P/P_0\right)}$$

de modo que

$$C_v = -\frac{N+2T}{2A\ln\left(P/P_0\right)}.$$

Exercise 113 ***(5.3-8)*** *Temos que*

$$F = -\tilde{N}k_BT\ln\left(e^{-\beta\varepsilon_u} + e^{-\beta\varepsilon_d}\right)$$

e queremos a representação em termos de entropia. Para tanto, considere o cálculo de

$$\frac{\partial\left(\beta F\right)}{\partial\beta} = F + \beta\frac{\partial F}{\partial\beta};$$

onde $\beta = 1/k_BT$. Temos que

$$\beta\frac{\partial F}{\partial\beta} = \beta\frac{\partial F}{\partial T}\frac{dT}{d\beta} = -\frac{\beta}{k_B\beta^2}\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{1}{\beta k_B}\frac{\partial F}{\partial T} = -T\frac{\partial F}{\partial T} = TS.$$

Assim

$$F + \beta\frac{\partial F}{\partial\beta} = F + TS = U,$$

por definição. Assim,

$$U = \tilde{N}\frac{\left[\varepsilon_u e^{-\beta\varepsilon_u} + \varepsilon_d e^{-\beta\varepsilon_d}\right]}{e^{-\beta\varepsilon_u} + e^{-\beta\varepsilon_d}}.$$

Exercise 114 ***(5.3-10)*** *Devemos encontrar a equação fundamental de uma mistura de gases ideais na representação de Helmholtz. Assim, Para uma mistura, temos*

$$S = \sum_j N_j s_0 + \left(\sum_j N_j c_j\right) R\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + NR\ln\left(\frac{V}{Nv_0}\right) - R\sum_j N_j\ln\frac{N_j}{N}$$

e

$$U = \left(\sum_j N_j c_j \right) RT.$$

Devemos substituir S por T como variável independente: $F[T,V,\{N_j\}] = U - TS$. Note que já temos U como função de T, N, de modo que já está eliminada a variável U em termos das novas variáveis. Por outro lado, S também já está dado em termos de T, de modo que ficamos simplesmente com

$$F[T,V,\{N_j\}] = \left(\sum_j N_j c_j\right) RT - T\left\{\sum_j N_j s_0 + \left(\sum_j N_j c_j\right) R \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \sum_j N_j R \ln\left(\frac{V}{N v_0}\right) - R\sum_j N_j \ln\frac{N_j}{N}\right\}$$

que pode ser escrita como

$$F[T,V,\{N_j\}] = \sum_j N_j RT\left\{c_j\left[1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right] - s_0/R + \ln\left(\frac{V}{N_j v_0}\right)\right\}$$

e, portanto,

$$F[T,V,\{N_j\}] = \sum_j F[T,V,N_j].$$

Exercise 115 ***(5.3-12)*** *Um sistema obedece à relação fundamental*

$$(s - s_0)^4 = Avu^2.$$

Precisamos calcular o potencial de Gibbs $G[T,P,N]$. Temos que

$$u = Bv^{-1/2}(s - s_0)^2$$

e, portanto,

$$T = 2Bv^{-1/2}(s - s_0), \quad P = 1/2Bv^{-3/2}(s - s_0)^2.$$

O potencial de Gibbs fica

$$g = u - (s - s_0)T + Pv + s_0 T$$

e precisamos eliminar s, v e u em termos de T e P. Note que

$$\frac{P}{T^2} = \frac{1}{8B} v^{-1/2} \Rightarrow v = \frac{T^4}{64B^2P^2}$$

e assim

$$(s - s_0) = \frac{T}{2Bv^{-1/2}} = \frac{T}{2B}\frac{T^2}{8BP} = \frac{T^3}{16B^2P}$$

Finalmente

$$u = B\frac{8BP}{T^2}\frac{T^6}{16^2B^4P^2} = \frac{T^4}{32B^2P}$$

de modo que ficamos com

$$g = \frac{T^4}{32B^2P} - \frac{T^4}{16B^2P} + P\frac{T^4}{16B^2P^2} = \frac{T^4}{32B^2P}$$

e, portanto,

$$G = \frac{T^4 N}{32B^2P}.$$

Exercise 116 ***(5.3-13)*** *Temos que* $u = (3/2)\,Pv$ *e* $P = AvT^4$*. Assim, concluimos que*

$$\frac{1}{T} = \left[\frac{3}{2}\frac{Av^2}{u}\right]^{1/4}, \quad \frac{P}{T} = AvT^3 = Av\left[\frac{3}{2}\frac{Av^2}{u}\right]^{-3/4}$$

de modo que

$$ds = \left[\frac{3}{2}A\right]^{1/4} v^{1/2}u^{-1/4}du + \left(\frac{3}{2}\right)^{-3/4} A^{1/4}v^{-1/2}u^{3/4}dv = \alpha d\left(v^{1/2}u^{3/4}\right)$$

onde α *é alguma constante irrelevante para nossos interesses. Assim*

$$s = \alpha v^{1/2}u^{3/4}$$

e, portanto,

$$u = \beta s^{4/3}v^{-2/3},$$

sendo esta a equação fundamental. Para obter a representação em termos do potencial de Gibbs, lembramos que

$$g = u - Ts + Pv$$

com

$$P = -\frac{\partial u}{\partial v} = \frac{2}{3}\beta s^{4/3}v^{-5/3}, \quad T = \frac{\partial u}{\partial s} = \frac{4}{3}\beta s^{1/3}v^{-2/3}.$$

Temos que eliminar s*,* v *e* u*. Tomando*

$$\frac{P}{T^4} = \frac{(2/3)\,\beta s^{4/3}v^{-5/3}}{(4/3)^4\,\beta^4 s^{4/3}v^{-8/3}} = \frac{3^3}{2^7\beta^3}v$$

ou seja,

$$v = 2\left(\frac{4}{3}\right)^3 \beta^3\frac{P}{T^4}.$$

Então

$$s = \left(\frac{3}{4\beta}\right)^3 T^3v^2 = \left(\frac{3}{4}\right)^3 \frac{1}{\beta^3}T^3 4\left(\frac{4}{3}\right)^6 \beta^6\frac{P^2}{T^8} = 4\left(\frac{4}{3}\right)^3 \beta^3\frac{P^2}{T^5}.$$

Assim,

$$u=\beta\left[4\left(\frac{4}{3}\right)^{3}\beta^{3}\frac{P^{2}}{T^{5}}\right]^{4/3}\left[2\left(\frac{4}{3}\right)^{3}\beta^{3}\frac{P}{T^{4}}\right]^{-2/3}=\frac{64}{9}\beta^{3}\frac{P^{2}}{T^{4}}$$

de modo que

$$g=\frac{64}{9}\beta^{3}\frac{P^{2}}{T^{4}}-\frac{256}{27}\beta^{3}\frac{P^{2}}{T^{4}}+\frac{128}{27}\beta^{3}\frac{P^{2}}{T^{4}}=\frac{64}{27}\beta^{3}\frac{P^{2}}{T^{4}}.$$

Exercise 117 ***(5.3.14)*** *Temos que* $(v+a)f=Y(T)$*, onde* $f=f[T,V]$*. Temos ainda que* $C_v=b(v)T^{1/2}$*. Ora, sabemos que*

$$\frac{\partial f}{\partial T}=-s\Rightarrow\left(\frac{\partial^{2}f}{\partial T^{2}}\right)_{v}=-\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v}=-C_{v}/T.$$

Assim,

$$\left(\frac{\partial^{2}f}{\partial T^{2}}\right)_{v}=-b(v)T^{-1/2}\Rightarrow b(v)=\frac{1}{v+a},$$

uma vez que sabemos que $f=Y(T)/(v+a)$*. Mas então ficamos com*

$$\frac{d^{2}Y}{dT^{2}}=T^{-1/2}\Rightarrow Y(T)=\frac{4}{3}T^{3/2}+dT+e,$$

onde d *e* e *são constantes arbitrárias. Para calcular o trabalho liberado, basta lembrar que*

$$\frac{\partial f}{\partial T}=-s\Rightarrow s=\frac{1}{v+a}\left(2T^{1/2}+d\right)+const$$

de modo que

$$\Delta s=\frac{2T_{f}^{1/2}+d}{v_{f}+a}-\frac{2T_{0}^{1/2}+d}{v_{0}+a}.$$

Exercise 118 ***(5.4-2)*** *Temos que*

$$S\left[\frac{1}{T}\right]=S-\frac{1}{T}U.$$

Podemos calcular lembrando que $S=\beta U^{3/4}V^{1/4}$ *de modo que*

$$\frac{1}{T}=\frac{3}{4}\beta U^{-1/4}V^{1/4}\Rightarrow U^{1/4}=\frac{3}{4}\beta TV^{1/4}.$$

Assim,

$$S=\beta\left(\frac{3}{4}\right)^{3}T^{3}V^{3/4}V^{1/4}-\frac{3}{4}\beta U^{-1/4}UV^{1/4}=\frac{1}{4}\left(\frac{3}{4}\right)^{3}\beta^{4}T^{3}V$$

ou seja,

$$S\left[\frac{1}{T},V\right]=\frac{1}{4}\left(\frac{3}{4}\right)^{3}\beta^{4}\left(\frac{1}{T}\right)^{-3}V.$$

Chapter 6

Princípios Extremos Transformados:

6.1 Décima Primeira Aula (07/05/2008):

6.1.1 Os princípios de minimização para os potenciais:

Já vimos que as transformações de Legendre só são termodinamicamente relevantes porque, na medida em que alteramos a função associada à equação fundamental introduzindo um ou mais novos termos, devemos ter, igualmente, a alteração do princípio de maxi-minimização. Assim, para cada uma das transformações de Legendre, ou seja, para cada um dos potenciais termodinâmicos, iremos ter um particular princípio de minimização ou maximização.

Energia Livre de Helmholtz:

Na energia livre de Helmholtz fazemos a consideração

$$F\left[T,V,N\right]=U\left[S,V,N\right]-TS,$$

para passar de uma representação em termos de S,V,N para uma em termos de T,V,N. Ora, o único ganho que podemos ter nesse tipo de artifício matemático se dá se estivermos em uma situação em que a variável para a qual mudamos (no caso a temperatura T) for constante[1]. Uma situação assim é aquela em que temos nosso sistema composto (de dois subsistemas, por exemplo) conectados a um reservatório térmico. De fato, neste caso, o princípio de conservação da energia nos dá

$$U+U^{r}=const.$$

[1] Isso equivale totalmente ao caso das transformações de Legendre em mecânica clássica. Ali tentamos encontrar uma transformação de Legendre que nos leve à situação onde temos um número maximal de *constantes de movimento*, diminuindo assim o número de integrações que devemos fazer para obter as equações de movimento.

de modo que

$$d\left(U+U^r\right)=0 \tag{6.1}$$

e o princípio de mínima energia implica que

$$d^2\left(U+U^r\right)=d^2U=0,$$

onde estamos assumindo que o reservatório é grande o suficiente para não sofrer alterações de segunda ordem no processo. Lembrando que o princípio de mínima energia vale apenas para situações em que a entropia está sendo mantida constante, temos também:

$$d\left(S+S^r\right)=0.$$

A expressão (6.1) implica nos termos (além daqueles referentes às outras variáveis termodinâmicas extensivas)

$$T^{(1)}dS^{(1)}+T^{(2)}dS^{(2)}+T^rdS^r=T^{(1)}dS^{(1)}+T^{(2)}dS^{(2)}-T^r\left[dS^{(1)}+dS^{(2)}\right]=0$$

de modo que obtemos

$$T^{(1)}=T^{(2)}=T^r$$

representando o equilíbrio térmico do sistema composto com o reservatório. Assim, podemos escrever a expressão (6.1) como

$$d\left(U+U^r\right)=dU+T^rdS^r=dU-T^rdS=0$$

que é *quase* a expressão da energia livre de Helmholtz em formato diferencial (sendo que difere desta pela aparição da temperatura T^r e não T em geral). Entretanto, como estamos numa situação em que esta temperatura é mantida fixa, exatamente pelo uso de um reservatório térmico, podemos escrever

$$d\left(U+T^rS\right)=0,$$

que pode ser considerada a energia livre de Helmholtz, *desde que estejamos considerando apenas os estados associados à temperatura* T^r. Assim, chegamos à expressão

$$dF=d\left(U-TS\right)=0,$$

que é a expressão de um ponto crítico. Entretanto, sabemos que

$$d^2U=d^2\left(U-T^rS\right)>0,$$

uma vez que os termos relacionados com o reservatório não influenciam neste último resultado. Assim, temos também $d^2F>0$, implicando que devemos ter um mínimo. O resultado desta análise é o princípio de minimização para o potencial de Helmholtz.

Theorem 119 *O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno não restrito em um sistema* ***em contato diatermo com um reservatório térmico*** *minimiza o potencial de Helmholtz* ***deste sistema*** *sobre o conjunto de estados para os quais* $T=T^r$.[2]

[2] Colocamos o complemento "deste sistema" para explicitar o fato de que o potencial de Helmholtz *não representa a parte relativa ao reservatório térmico.*

Podemos entender facilmente este resultado. Da equação (6.1) temos que a variação da energia no sistema composto deve ser compensada pela variação de energia no reservatório. Entretanto, temos que $dF = d(U - TS)$ e o termo $T^r(-dS)$ representa a variação de energia do reservatório (pois $T^r = T$ e $dS^r = -dS$). Assim, com o termo TS (supondo a existência de um reservatório), estamos "retirando" a parte relativa ao reservatório da energia, mantendo ainda o seu caráter mínimo.

Mínimo de Entalpia:

Todas as considerações acima feitas podem ser igualmente estendidas para os outros potencias termodinâmicos sobre idênticas condições. No caso da entalpia, consideramos um *reservatório de pressão* (que irá manter a pressão constante). Temos, portanto,

$$d(U + U^r) = dU - P^r dV^r = dU + P^r dV = d(U + P^r V) = 0$$

de modo que

$$dH = 0.$$

Ainda, uma vez que P^r é uma constante e V é uma variável independente, devemos ter

$$d^2H = d^2(U + P^r V) = d^2U > 0,$$

de modo que vale o princípio:

Theorem 120 *O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno não restrito em um sistema* ***em contato reservatório de pressão*** *minimiza a entalpia* ***deste sistema*** *sobre o conjunto de estados para os quais* $P = P^r$.

Mínimo de Entalpia:

Agora temos um reservatório que mantém fixas a temperatura e a pressão (um sistema termodinâmico em contato com a atmosfera, por exemplo)

$$d(U + U^r) = d(U + T^r dS^r - P^r dV^r) = d(U - T^r S - P^r V) = dG = 0,$$

de modo que

$$d^2G = d^2(U - T^r S - P^r V) = d^2U > 0$$

e ficamos com o resultado:

Theorem 121 *O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno não restrito em um sistema* ***em contato com um reservatório de temperatura e pressão*** *minimiza a energia livre de Gibbs* ***deste sistema*** *sobre o conjunto de estados para os quais* $T = T^r$ *e* $P = P^r$.

6.1.2 O Potencial de Helmholtz:

Para um sistema composto em contato com um reservatório térmico, o estado de equilíbrio minimiza o potencial de Helmholtz para os estados que possuam temperatura constante e igual àquela do reservatório. Existem muitas situações práticas em que os processos termodinâmicos ocorrem sob situações relacionadas com reservatórios térmicos. Assim, processos que ocorram em recipientes rígidos e diatérmicos na temperatura ambiente são particularmente afeitos ao uso da energia livre de Helmholtz. Como este potencial é uma função natural das variáveis T, V e $\{N_j\}$, a condição de que T é uma constante reduz o número de variáveis do problema e F se torna uma função apenas das variáveis V e $\{N_j\}$. Em um problema no qual deve haver equalização das pressões entre dois subsistemas (ambos ligados a um reservatório térmico à temperatura T^r) temos que as equações procuradas são

$$P^{(1)}\left(T^r, V^{(1)}, \left\{N_j^{(1)}\right\}\right) = P^{(2)}\left(T^r, V^{(2)}, \left\{N_j^{(2)}\right\}\right),$$

que é uma equação com uma variável a menos (a saber, T^r, que é constante)— de fato, uma variável apenas, visto que o número de moles é suposto constante também. A outra equação representa a restrição no volume total, e é dada por

$$V^{(1)} + V^{(2)} = V = const.$$

de modo que podemos encontrar a solução completa em termos de $V^{(1)}$ e $V^{(2)}$. Note que a pressão só pode ser obtida já em termos da temperatura porque estamos utilizando a representação do potencial de Helmholtz, para a qual

$$P^{(j)} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V_j}\right)_{\{N_k\}},$$

com $F\left[T^r, V, \{N_j\}\right]$.

Uma outra característica importante é que o potencial de Helmholtz nos permite apreciar apenas o sistema composto, sem levar em consideração detalhes relativos ao reservatório térmico. Além disso, esse potencial, como veremos mais adiante, simplifica de modo impressionante os cálculos de mecânica estatística.

Para um sistema em contato com um reservatório térmico, o potencial de Helmholtz pode ser interpretado como o trabalho disponível à temperatura constante. De fato, para um sistema capaz de realizar trabalho que esteja em contato com um reservatório térmico, temos

$$đW_{RWS} = -dU - dU^r = -dU - T^r dS^r = -d\left(U - T^r S\right) = -dF,$$

de modo que o trabalho liberado em um processo reversível por um sistema em contato com um reservatório térmico é igual à diminuição da energia livre de Helmholtz do sistema (daí o nome "energia livre").

6.1.3 A Entalpia:

Para um sistema composto em interação com um reservatório de pressão, o estado de equilíbrio minimiza a entalpia sobre o conjunto de estados que possuem a mesma pressão constante do reservatório. É mais raro encontrar, em situações práticas, condições termodinâmicas que envolvam pressão constante (algo que pressuporia, no mais das vezes, um sistema em contato com o ambiente) sem haver troca de calor.

A entalpia pode ser interpretada como um "potencial para o calor". Da forma diferencial

$$dH = TdS + VdP + \sum_j \mu_j dN_j,$$

fica evidente que um sistema em contato com um reservatório de pressão e que seja impermeável implicará

$$dH = TdS = đQ$$

de modo que: calor adicionado ao sistema a pressão constante e com os outros parâmetros extensivos do sistema (não incluídos S e V) aparece como um aumento na entalpia.

6.1.4 O Potencial de Gibbs:

Para um sistema composto em interação com um reservatório tanto de pressão como de temperatura, o estado de equilíbrio minimiza o potencial de Gibbs sobre o conjunto de e stados à temperatura e pressão constantes e iguais àquelas dos reservatórios.

O potencial de Gibbs é uma função natural das variáveis $T, P, \{N_j\}$ e, em casos em que T e P são constantes, reduzem os problemas à obtenção dos $\{N_j\}$. São inumeráveis os processos que ocorrem tanto à pressão, quanto à temperatura constante.

O potencial de Gibbs de um sistema de muitas componentes é relacionado aos potenciais químicos dos componentes individuais. De fato,

$$G = U - TS - PV = \sum_j \mu_j N_j$$

de modo que, para um sistema monocomponente, temos

$$\frac{G}{N} = \mu.$$

Como vimos no capítulo II, as reações químicas são uma aplicação natural do potencial de Gibbs, justamente porque em geral acontecem em contato (pressão e temperatura) com o meio ambiente. Nestas reações, temos

$$0 \leftrightarrows \sum_j \nu_j A_j,$$

onde ν_j são os coeficientes estequiométricos da reação. Como as mudanças nos números de moles devem ser proporcionais aos coeficientes estequiométricos, temos que

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \frac{dN_3}{\nu_3} = \cdots = \alpha$$

de modo que

$$dN_j = \nu_j \alpha.$$

Em uma reação química conduzida a pressão e temperatura constantes, ficamos com

$$dG = \alpha \sum_j \nu_j \mu_j = 0,$$

ou seja, temos imediatamente uma equação

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0. \tag{6.2}$$

Se escrevermos $\left\{N_j^0\right\}$ como os valores iniciais dos números de moles, então nos novos valores serão

$$N_j^f = N_j^0 + \nu_j \alpha.$$

Os potenciais químicos μ_j são funções de T, P e do número de moles, ou seja, do único parâmetro α. A solução da equação (6.2) para α determina a composição de equilíbrio do sistema; o único critério de aplicação do procedimento é que nenhuma das quantidades N_j^f se torne negativa (já que não é possível ter -3 moles de H_2, por exemplo). Para representar esta condição ou critério de aplicação, usa-se a noção de *grau de reação*. O valor máximo de α para o qual todos os $\left\{N_j^f\right\}$ permanecem positivos define a extensão máxima da reação. Da mesma forma, o valor mínimo de α para o qual todos os $\left\{N_j^f\right\}$ permanecem positivos representa a extensão máxima da reação reversa. O valor real de α em uma situação de equilíbrio deve estar em algum ponto entre estes dois extremos. O *grau de reação*, representado por ε, é definido como

$$\varepsilon \equiv \frac{\alpha - \alpha_{\min}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\min}}.$$

Assim, é possível que uma solução algébrica de (**??**) forneça α que é maior que $\alpha_{\max}$ ou menor do que $\alpha_{\min}$; nestes casos, o processo é finalizado pelo valor associado ao fim de um dos componentes (o que terminar primeiro). O valor de α fisicamente relevante, então, será $\alpha_{\max}$ ou $\alpha_{\min}$. Neste caso, ainda que a equação (**??**) não seja satisfeita (pois o termo da esquerda nunca atinge o valor zero), ele certamente atinge o menor valor absoluto acessível ao sistema.

Chapter 7

As Relações de Maxwell:

7.1 Décima Terceira Aula (09/06/2008):

7.1.1 As Relações de Maxwell:

Já vimos que há diversos parâmetros físicos de interesse representados por derivadas primeiras entre variáveis extensivas e parâmetros intensivos, de parâmetros intensivos entre si, etc. Tais derivadas têm sempre a forma

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_{Z,W}$$

e, dado o grande número de potenciais termodinâmicos (U, S, F, H, G), variáveis extensivas (U, S, V, N) e variáveis intensivas (T, P, μ), o respectivo número de tais variáveis é enorme.

Felizmente, o número de tais derivadas que podem ser consideradas independentes é bem restrito, sendo, de fato, em número de três apenas. Escolhido um conjunto de três independentes, todas as outras podem ser obtidas destas. A maneira de se obter todas as outras em função destas três independentes escolhidas é precisamente o que passaremos a investigar.

Muitas destas relações se devem à imposição de continuidade das derivadas segundas. Por exemplo: sabemos que a continuidade e bom comportamento da energia livre U implica que

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S},$$

mas tal relação implica também que

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right),$$

onde os índices representando as variáveis que permanecem fixas decorrem do fato de que, na representação de energia livre, as variáveis independentes são,

precisamente, S, V e N e a derivada mais externa (sendo parcial) determina as variáveis independentes que estão sendo mantidas fixas. Esta última relação é, de fato, um protótipo de igualdades chamadas *Relações de Maxwell*.

Tais relações podem ser obtidas diretamente das equações para os potenciais termodinâmicos. De fato, considere um potencial termodinâmico Σ qualquer escrito em forma abstrata como

$$d\Sigma = \alpha dA + \beta dB + \gamma dC,$$

temos imediatamente que

$$\left(\frac{\partial\beta}{\partial A}\right) = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial B}\right), \quad \left(\frac{\partial\alpha}{\partial C}\right) = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial A}\right), \quad \left(\frac{\partial\beta}{\partial C}\right) = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial B}\right)$$

obtidas pela segunda derivada exatamente da mesma maneira que fizemos anteriormente. Podemos ver isto, por exemplo, para a igualdade do meio, fazendo

$$\frac{\partial^2\Sigma}{\partial A\partial C} = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial A}\right)_{B,C} = \frac{\partial^2\Sigma}{\partial C\partial A} = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial C}\right)_{A,B}.$$

Assim, conhecendo a forma diferencial do potencial termodinâmico, podemos imediatamente obter as relações que *ele* gera. No entanto, *todas* estas relações são igualmente válidas, independentemente da representação (de qual potencial termodinâmico) estejamos considerando, visto que, no processo de cálculo, o próprio potencial é eliminado do resultado final.

O leitor está, portanto, convidado a realizar *mentalmente* as operações necessárias para obter todas as relações de Maxwell que apresentamos a seguir para cada um dos potenciais termodinâmicos.

$$\begin{array}{rll}
U\left[S,-V,N\right] & S,V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} \\
dU = TdS - PdV + \mu dN & S,N & \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} \\
 & V,N & -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} \\
 & & \\
F\left[-T,-V,N\right] & T,V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \\
dF = -SdT - PdV + \mu dN & T,N & -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \\
 & V,N & -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} \\
 & & \\
H\left[S,P,N\right] & S,P & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N} \\
dH = TdS + PdV + \mu dN & S,N & \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N} \\
 & P,N & \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N} \\
 & & \\
G\left[-T,P,N\right] & T,P & -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \\
dU = -SdT + VdP + \mu dN & T,N & -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N} \\
 & P,N & \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N}
\end{array}$$

Exercise 122 *Faça agora os mesmos cálculos para os potenciais termodinâmicos (não há um nome específico para eles):*

$$U\left[S,-V,-\mu\right],\quad U\left[-T,-V,-\mu\right],\quad U\left[S,P,-\mu\right]$$

Há todo um mecanismo mnemônico para estabelecer estas passagens sem que seja necessário a realização de cálculos. Este é o tema da próxima seção.

7.1.2 Diagrama Termodinâmico:

No livro texto (Callen) é apresentado um método mnemônico para a obtenção das relações de Maxwell. Este diagrama é baseado em um quadrado que leva em conta as variáveis S,T,V,P, mas não as variáveis μ e N (por dimensionalidade: para levá-las em consideração, seria necessário algo como um cubo, geometricamente falando). O método é interessante e deve ser estudado cuidadosamente pelo aluno. Aqui apresentamos um método auxiliar, que julgamos mais simples e que envolve *todas* as variáveis termodinâmicas (extensivas e intensivas).

O método consiste em escrever o potencial termodinâmico na forma

$$\Sigma=\left(\begin{array}{ccc}\alpha & \beta & \gamma\\ A & B & C\end{array}\right)$$

onde, na linha superior, apresentamos as variáveis dependentes e na inferior as independentes *conjugadas* (as independentes devem ser apresentadas com os respectivos sinais, exatamente como nas expressões já calculadas). Assim, teríamos, por exemplo,

$$F\left[-T,-V,N\right]=\left(\begin{array}{ccc}S & P & \mu\\ -T & -V & N\end{array}\right)$$

de modo que obtemos, imediatamente

$$\left(\frac{\partial S}{\partial\left(-V\right)}\right)=\left(\frac{\partial P}{\partial\left(-T\right)}\right)$$

ou seja,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}.$$

Note que as variáveis mantidas constantes são determinadas pelas variáveis independentes (linha inferior): como a derivada da esquerda é em termos da variável independente V, mantemos T e N constantes, como a derivada da direita é em termos da variável independente T, mantemos V e N constantes. Como sabemos que todas as representações a serem utilizadas têm como referência a representação de energia livre, é sempre muito fácil saber quais são as variáveis independentes, as dependentes e os sinais.

Example 123 *Imagine que queremos saber relacionar a derivada*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}$$

com alguma outra derivada. Então, tal derivada tem que ter vindo de uma relação

$$\begin{pmatrix} T & P & \mu \\ S & V & N \end{pmatrix},$$

para que possamos, inicialmente, fazer a derivada de T com relação a V e manter as variáveis S e N constantes (S, V e N são, assim, as variáveis independentes). Note-se, entretanto, que esta é a própria representação da energia livre, de modo que devemos escrever, de fato,

$$\begin{pmatrix} T & P & \mu \\ S & -V & N \end{pmatrix},$$

com o sinal de V trocado. Assim, fica claro que a derivada que procuramos é

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N},$$

de modo que ficamos com

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}.$$

Note, entretanto, que esta não é a única possibilidade, pois também poderíamos ter

$$\begin{pmatrix} T & P & N \\ S & -V & -\mu \end{pmatrix}$$

(e mais nenhuma outra), onde notamos o sinal negativo de μ que se deve ao fato de estarmos sempre considerando a representação de energia livre como a que determina todas as outras. Para esta configuração, ficamos com

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\mu}$$

que poderia ter sido obtida da anterior apenas pela troca de N por μ, já que nenhuma destas variáveis encontrava-se sendo variada pelas derivadas.

Example 124 *Considere o problema anterior, mas agora procuramos as relações de Maxwell associadas a*

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}.$$

Neste caso, teríamos

$$\begin{pmatrix} S & V & \mu \\ -T & P & N \end{pmatrix}$$

(em que sabemos que T deve vir com o sinal negativo e P com o positivo pela comparação imediata com a expressão para dU: sempre que trocar as variáveis conjugadas o sinal deve mudar com relação à expressão de dU) de modo que

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N}$$

e, imediatamente,

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\mu} = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\mu}.$$

O leitor, evidentemente, deve escolher, após estudo cuidadoso, qual destes métodos lhe é mais fácil de utilizar: o aqui apresentado ou aquele que pode ser obtido do livro texto.

Um procedimento para redução de derivadas:

Já que as derivadas em que estamos interessados são dependentes entre si, é necessário utilizar um método que nos capacite a obter umas em termos de outras. Uma possibilidade é a seguinte:

Criterion 125 *De todas as derivadas de primeira ordem, apenas três podem ser independentes e qualquer derivada pode ser expressa em termos de um conjunto arbitrário das três escolhidas como básicas. Convencionalmente, escolhemos o conjunto como sendo*

$$-\frac{C_P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad V\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad -V\kappa_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Proposition 126 *Todas as primeiras derivadas (envolvendo tanto parâmetros intensivos como extensivos) podem ser escritas em termos das segundas derivadas do potencial de Gibbs, C_P, α e κ_T constituem um conjunto completo independente (mantidos os números de moles constante).*

Proof. *A prova pode ser dada usando a representação de Gibbs, para a qual temos $G[-T, P, N]$ de modo que*

$$-\frac{C_P}{T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}, \quad V\alpha = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}, \quad -V\kappa_T = \frac{\partial^2 G}{\partial P^2}$$

que são as únicas possibilidades (mantidos os números de moles constantes) de segundas derivadas nesta representação. Ora, como as representações são equivalentes, se estas funções são independentes na representação de Gibbs, também o são em todas as outras representações. ■

A estratégia para se fazer a redução das derivadas se baseia nas seguintes identidades:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z^{-1}, \quad \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z \div \left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z$$

e

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \div \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y .$$

O método então consiste nos três seguintes passos a serem realizados *na ordem em que aparecem*:

1. Se a derivada contém alguns dos potenciais, traga-os um a um para o numerador e elimine usando as técnicas da seção precedente;

2. Se a derivada contém o potencial químico, leve-o para o numerador e elimine-o usando a relação de Gibbs-Duhem $d\mu = -sdT + vdP$;

3. Se a derivada contém a entropia, traga-a para o numerador. Se qualquer uma das relações de Maxwell a elimina, use-a. Se as relações de Maxwell não podem eliminá-la, coloque um ∂T sobre o ∂S (use a equação 2 acima com $W = T$). O numerador será exprimível como um dos calores específicos (ou C_P ou C_v);

4. Traga o volume para o numerador. As derivadas restantes serão exprimíveis em termos de α e κ_T.

5. A derivada original foi expressa agora em termos das quatro quantidades C_P, C_v, α e κ_T. Elimine o C_v usando a equação

$$C_v = C_P - Tv\alpha^2/\kappa_T.$$

7.2 Exercícios do capítulo:

Exercise 127 ***(7.2-1)*** *sabemos que*

$$v = v_0 + a\,(T - T_0) + b\,(P - P_0)$$

e queremos calcular a transferência de calor đQ para o sistema se o volume molar é mudado por um incremento pequeno $dv = v - v_0$, à temperatura constante T_0. Ora, para calcular $đQ = T_0 dS$ devemos calcular como ds se relaciona com dv à temperatura constante. Isto é feito simplesmente como

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

Entretanto, não sabemos como S varia com V, simplesmente por não termos a equação de S. Temos, entretanto, a relação entre v, T e P, de modo que

podemos tentar usar as relações de Maxwell para modificar a relação de S com V para alguma entre V e P. Temos assim, usando as técnicas já estudadas, que

$$\begin{pmatrix} S & P & \mu \\ -T & -V & N \end{pmatrix} \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

de modo que

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV.$$

Para calcular a derivada parcial acima, basta derivar implicitamente a equação original, lembrando que V está sendo mantido constante, ou seja,

$$\partial v = \partial v_0 + a\partial T + b\partial P,$$

dando

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{a}{b}.$$

Assim, ficamos com

$$đQ = TdS = -\frac{aT_0}{b}dV.$$

Exercise 128 ***(7.2-3)*** *Sabemos que*

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = T^{-1}$$

ao mesmo tempo que

$$C_P = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

Queremos mostrar que

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{N}\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(T\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]_T = 0.$$

Usamos

$$\begin{pmatrix} S & V & \mu \\ -T & P & N \end{pmatrix} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

De modo que

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{N}\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(T\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]_T = \frac{1}{N}\left\{\frac{\partial}{\partial P}\left[\left(\frac{\partial TS}{\partial T}\right)_P - S\right]\right\}_T$$

ou ainda,

$$\begin{gathered}\left(\tfrac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \tfrac{1}{N}\left\{\tfrac{\partial}{\partial T}\left[\left(\tfrac{\partial TS}{\partial P}\right)_T\right]\right\}_P - \tfrac{1}{N}\left(\tfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \\ \tfrac{1}{N}\left\{\tfrac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\tfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]\right\}_P - \tfrac{1}{N}\left(\tfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \\ \tfrac{1}{N}\left\{-\tfrac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\tfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\right\}_P + \tfrac{1}{N}\left(\tfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \\ \tfrac{1}{N}\left\{-\tfrac{\partial}{\partial T}\left(V\right)\right\}_P + \tfrac{1}{N}\left(\tfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0\end{gathered}$$

como se queria demonstrar.

Exercise 129 ***(7.3-1)*** *Derivar as equações:*

$$\begin{aligned} TdS &= NC_v dT + (T\alpha/\kappa_T)\, dV \\ TdS &= NC_P dT - TV\alpha dP \end{aligned}$$

Para derivar a primeira, escrevemos

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

onde

$$\begin{pmatrix} S & P & \mu \\ -T & -V & N \end{pmatrix} \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} = \frac{V\alpha}{-V\kappa_T} = -\frac{\alpha}{\kappa_T}$$

de modo que

$$TdS = NC_v dT + TTdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \frac{T\alpha}{\kappa_T} dV.$$

Para a segunda equação, temos

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = NC_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP.$$

Agora

$$\begin{pmatrix} S & V & \mu \\ -T & P & N \end{pmatrix} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\alpha$$

de modo que

$$TdS = NC_P dT - TV\alpha dP,$$

como desejado.

Exercise 130 ***(7.3-2)*** *Sabemos, pelo problema anterior, que*

$$TdS = NC_P dT - TV\alpha dP$$

e então

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = NC_P - TV\alpha\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = NC_P + TV\alpha\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T}$$

ou ainda

$$NC_v = NC_P + TV\alpha\frac{V\alpha}{-V\kappa_T} = NC_P - \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

que, dividindo por N, fornece

$$C_v = C_P - \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T},$$

como desejado.

Exercise 131 ***(7.3-3)*** *Calcule a derivada* $(\partial H/\partial V)_{T,N}$ *em termos das quantidades estandard* C_P, α, κ_T, T *e* P. *Temos que*

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}.$$

A primeira derivada pode ser reduzida usando-se

$$\begin{pmatrix} S & P & \mu \\ -T & -V & N \end{pmatrix} \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$$

e está última pode ser reduzida usando-se

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}} = \frac{V\alpha}{-V\kappa_T} = -\frac{\alpha}{\kappa_T}.$$

Ficamos assim com

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,N} = T\frac{\alpha}{\kappa_T} + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}$$

e podemos reduzir a última derivada facilmente, usando simplesmente que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)^{-1}_{T,N} = \left(-V\kappa_T\right)^{-1}.$$

Temos, finalmente, que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(T\alpha - 1\right)/\kappa_T.$$

Exercise 132 ***(7.3-4)*** *Queremos reduzir a derivada*

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P$$

que pode ser reduzida fazendo

$$\begin{pmatrix} T & v & * \\ s & P & * \end{pmatrix} \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P = 1/\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{T}{C_P}$$

de modo que

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P = \frac{T}{C_P}.$$

Exercise 133 ***(7.3-6)*** *Desejamos reduzir*

$$\left(\frac{\partial s}{\partial f}\right)_P = \frac{1}{\left(\partial f/\partial s\right)_P} = \frac{1}{\left[-S\left(\partial T/\partial s\right)_P - P\left(\partial V/\partial s\right)_P\right]}$$

e, portanto,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial f}\right)_P = -\frac{1}{ST/C_P + P\left(\partial V/\partial s\right)_P}.$$

Para reduzir a última derivada no denominador, poderíamos usar as relações de Maxwell, mas elas não reduzem a derivada. Assim, fazemos

$$\left(\partial V/\partial s\right)_P = \left(\partial V/\partial T\right)_P \left(\partial T/\partial s\right)_P = VT\alpha/C_P$$

de modo que ficamos com

$$\left(\frac{\partial s}{\partial f}\right)_P = -\frac{1}{ST/C_P + PVT\alpha/C_P} = -\frac{C_P}{T}\frac{1}{S + PV\alpha}.$$

Exercise 134 ***(7.3-7)*** *Queremos reduzir a derivada*

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_h = -\frac{\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_s}{\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v}.$$

A derivada do numerador pode ser escrita

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_s = v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = v\frac{\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P}{\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v}.$$

As derivadas do numerador e denominador não podem ser reduzidas por relações de Maxwell (tente!), assim, usamos

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{C_P}{v\alpha T}$$

e

$$\left(\tfrac{\partial s}{\partial P}\right)_v = \left(\tfrac{\partial s}{\partial T}\right)_v \left(\tfrac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \tfrac{C_v}{T}\left(\tfrac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \tfrac{C_v}{T}\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P} = \tfrac{C_v}{T}\tfrac{-v\kappa_T}{v\alpha} = -C_v\kappa_T/\left(T\alpha\right)$$

de modo que

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_s = v\frac{\frac{C_P}{v\alpha T}}{-C_v\kappa_T/\left(T\alpha\right)} = \frac{C_P}{C_v\kappa_T}.$$

Temos ainda que resolver a derivada

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v = \left[\frac{\left(Tds + vdP\right)}{\partial s}\right]_v = T + v\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v$$

e, portanto,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v = T + \frac{v}{\left(\partial s/\partial P\right)_v} = T + \frac{vT\alpha}{-C_v\kappa_T} = T\left(1 - \frac{v\alpha}{\kappa_T C_v}\right).$$

Ficamos assim com

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_h = \frac{C_P}{T\left(\kappa_T C_v - v\alpha\right)}$$

de onde podemos usar

$$C_v = C_P - Tv\alpha^2/\kappa_T$$

para obter, finalmente,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_h = -\frac{C_P}{T\left[\kappa_T\left(C_P - Tv\alpha^2/\kappa_T\right) - v\alpha\right]} = -\frac{C_P}{T\left(\kappa_T C_P - Tv\alpha^2 - v\alpha\right)}.$$

Exercise 135 ***(7.4-2)*** *Temos que*

$$\beta_S = -v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N}.$$

Assim,

$$\beta_S = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V};$$

de acordo com alguns resultados do problema ***(7.3-7)****, temos que*

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{v\alpha T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -C_v\kappa_T/\left(T\alpha\right)$$

de modo que ficamos com

$$\beta_S = \frac{C_P}{-vC_v\kappa_T}.$$

Assim, temos que

$$-v\beta_S\kappa_T = \frac{C_P}{C_v} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

dando

$$\beta_S = -\frac{1}{v\kappa_S}.$$

Exercise 136 ***(7.4-3)*** *Temos que, para a expansão livre,*

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} dV = \left(\frac{P}{NC_v} - \frac{T\alpha}{NC_v\kappa_T}\right) dV.$$

Para um gás simples ideal, temos (mesmo número de moles)

$$S = Ns_0 + NR\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\right].$$

Isto implica que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{cNR}{T}$$

de modo que

$$\frac{C_v}{T} = \frac{cNR}{T} \Rightarrow C_v = cNR.$$

Por outro lado, temos

$$\begin{pmatrix} S & P & * \\ -T & -V & * \end{pmatrix} \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{V\alpha}{-V\kappa_T} = -\frac{\alpha}{\kappa_T},$$

de modo que ficamos com

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{NR}{V} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

ou seja,

$$\kappa_T = \frac{\alpha V}{NR}.$$

Substituindo estes resultados na expressão inicial, ficamos com

$$dT = \left(\frac{P}{cN^2R} - \frac{T\alpha}{cN^2R\left(\alpha V/NR\right)}\right)dV = \left(\frac{T}{cNV} - \frac{T}{cNV}\right)dV = 0.$$

Exercise 137 ***(7.4-5)*** *Diminuiu-se o volume de um sistema adiabaticamente em* 1%*. Devemos encontrar a variação do potencial químico. Temos, portanto, que*

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} dV.$$

A derivada pode ser reduzida a partir de

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} = \left(\frac{-S/N\partial T + V/NdP}{\partial V}\right)_{S,N} = -\frac{S}{N}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S,N} + \frac{V}{N}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N}.$$

Tais derivadas precisam ser ainda reduzidas:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S,N} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}} = -\frac{C_v/T}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}}$$

onde, usando

$$\begin{pmatrix} S & P & * \\ -T & -V & * \end{pmatrix} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$$

e ainda

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}} = -\frac{-V\kappa_T}{\alpha V} = \frac{\kappa_T}{\alpha};$$

de modo que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S,N} = -\frac{\alpha C_v}{\kappa_T T}.$$

Agora

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P.N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{V,N}} = \frac{C_P}{VC_v\kappa_T}.$$

Ficamos com

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{S}{N}\frac{\alpha C_v}{\kappa_T T} + \frac{V}{N}\frac{C_P}{V C_v \kappa_T}$$

de modo que

$$d\mu = \frac{1}{N\kappa_T}\left(\frac{\alpha S C_v}{T} + \frac{C_P}{C_v}\right) dV.$$

Exercise 138 ***(7.4-8)*** *Temos que*

$$C_P = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

Derivando com relação a T com P constante, ficamos com

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{T}{N}\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]_T = \frac{T}{N}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]_P$$

que pode ser escrita como

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{T}{N}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]_P.$$

A derivada $(\partial S/\partial P)_T$ pode ser reduzida com a relação de Maxwell

$$\begin{pmatrix} S & V & * \\ -T & P & * \end{pmatrix} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha.$$

Assim, temos

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial\left(-V\alpha\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{T}{N}\left[\alpha\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_P\right]$$

que dá

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -Tv\left[\alpha^2 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_P\right].$$

Assim, tendo que

$$P\left(v + \frac{A}{T^2}\right) = RT$$

temos, primeiramente, que, mantendo P constante, chegamos a

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \Rightarrow P\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - \frac{2A}{T^3}\right] = R$$

de modo que

$$P\left(v\alpha - 2A/T^3\right) = R$$

ou

$$\alpha = \frac{R}{Pv} + \frac{2A}{vT^3}$$

de onde se pode calcular a relação desejada.

Chapter 8

Estabilidade de Sistemas Termodinâmicos:

8.1 Décima Quarta Aula (18/06/2008):

8.1.1 Estabilidade intrínseca de sistemas termodinâmicos:

O princípio básico da termodinâmica diz que

$$dS = 0, \quad d^2S < 0 \tag{8.1}$$

de modo que os estados de equilíbrio são aqueles representados por um máximo de entropia. Até aqui só consideramos a condição $dS = 0$. Entretanto, a segunda condição, que diz que se trata, em verdade, de um máximo, está associada à noção de *estabilidade* dos sistemas de equilíbrio. Pretendemos, portanto, considerar a segunda desigualdade anterior para investigar as condições nas quais um sistema termodinâmico é estável.

Considere dois sistemas idênticos que possuam a mesma equação fundamental dada por

$$S = (NU)^{1/2} exp\left(\frac{-bUV + 0.5U^2}{N^2}\right) \tag{8.2}$$

que não é uma equação fundamental termodinâmica válida. Esta função possui um gráfico como o mostrado na figura 8.1. Note que se retirássemos uma quantidade de energia ΔU de um dos subsistemas e levássemos ao outro, então a entropia, que valia $2\Delta S\left(U, V, N\right)$ passaria a valer agora

$$S\left(U + \Delta U, V, N\right) + S\left(U - \Delta U, V, N\right)$$

que, pelo gráfico, é maior do que zero! Assim, na passagem de energia de um subsistema *idêntico* ao outro para este último haveria um aumento de entropia, implicando que o sistema todo não poderia estar em equilíbrio. Mas os subsistemas, sendo idênticos, pode ser considerado como um único sistema e não

Figure 8.1: Gráfico da entropia em termos da energia (para N e V constantes $N = 1$, $V = 5$) da equação apresentada no texto.

faz sentido dizer, ao mesmo tempo, que o sistema estava em equilíbrio termodinâmico e que a entropia aumentou em um processo que deveria manter o estado de equilíbrio. De fato, estas inomogeneidades internas são uma característica básica das transições de fase e identificam, precisamente, os estados de não-equilíbrio. A equação (8.2) *não é* uma equação fundamental termodinâmica precisamente por apresentar esta região para a qual

$$S\left(U+\Delta U,V,N\right)+S\left(U-\Delta U,V,N\right)>2S\left(U,V,N\right),$$

precisamente porque uma tal relação implicaria

$$\left[S\left(U+\Delta U,V,N\right)-S\left(U,V,N\right)\right]-\left[S\left(U,V,N\right)-S\left(U-\Delta U,V,N\right)\right]>0$$

ou ainda (dividindo por ΔU^2 e tomando $\Delta U \to 0$)

$$d^2S>0,$$

e não a expressão correta para o estado de equilíbrio termodinâmico apresentada em (8.1).

Ora, a condição que deve ser satisfeita, portanto, é

$$S\left(U+\Delta U,V,N\right)+S\left(U-\Delta U,V,N\right)\leq 2S\left(U,V,N\right) \tag{8.3}$$

que, em termos diferenciais, implica

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N}\leq 0.$$

Figure 8.2: Construção de uma equa ção fundamental termodinâmicamente válida a partir de uma equação que viola a condição de equilíbrio termodinâmico.

Note, entretanto, que esta condição é menos restritiva do que a condição (8.3), que deve valer para qualquer ΔU ao invés de valer apenas para $\Delta U \to 0$. A mesma condição deve valer para todas as outras *variáveis extensivas* termodinâmicas (sobre as intensivas falamos em seguida, mas está claro que deve haver condições similares, ainda que não idênticas, uma vez que sabemos existir condições de equilíbrio para os outros potenciais termodinâmicos que podem, sabemos, ser expressos em termos de uma ou mais variáveis intensivas.)

Desta equação fundamental (8.2), que não é estável em todos os pontos, pode-se obter uma equação fundamental termodinâmica estável por uma construção como a mostrada na figura 8.2, onde se tomam as tangentes à curva para construir uma nova curva (envelope da primeira) para a qual valha sempre a condição (8.3).

É interessante notar que, na figura 8.2, apenas a região hachurada implica em inobservância do princípio de máximo da entropia na forma diferencial, enquanto que toda a região que se encontra abaixo da linha reta construída a partir da tangente à curva viola a condição não-diferencial (ou global). A região entre A e B, na figura, é dita ser localmente estável, mas globalmente instável.

Um ponto na porção entre A e C da relação fundamental (da linha reta) corresponde a uma separação de fases na qual parte do sistema está no estado A e parte dele está no estado C, como se verá em detalhes no próximo capítulo.

Example 139 *Para a equação fundamental do fluido de van de Waals para um gás de moléculas de hidrogênio, construa a equação fundamental termodinamicamente aceitável segundo as especificações vistas no texto. Neste caso, temos*

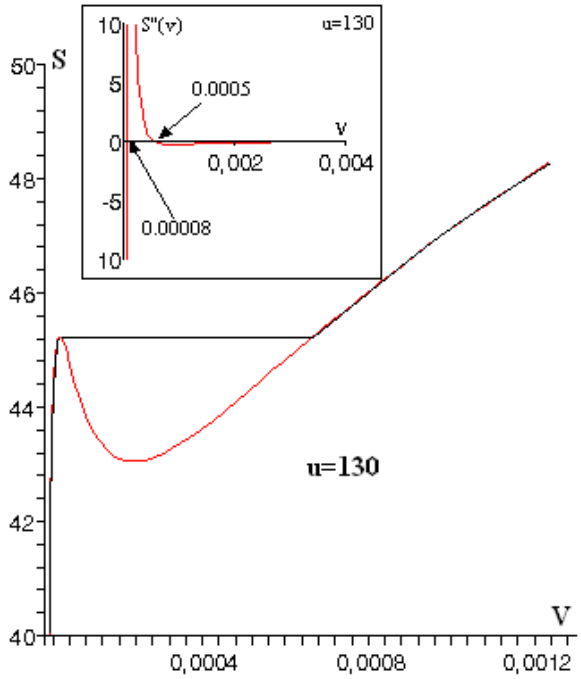


Figure 8.3: Construção por envelopes para um fluido de van der Waals representando um gás de H_2 com $u = 130$.

a equação

$$s = R \ln \left[(u + v/a)^c (v - b) \right]$$

onde, para moléculas de H_2 *valem os valores* $a = 0.0248$, $b = 26.6 \times 10^{-6}$, $c = 2.5$. *Assim, fixando* $u = 130$, *encontramos a função*

$$s(v) = 8.314 \ln \left[(130 + v/0.0248)^{2.5} \left(v - 26.6 \times 10^{-6} \right) \right]$$

cujo gráfico está apresentado na figura 8.3. Na figura também mostramos (no quadro enxertado) o comportamento da derivada segunda desta função $s(v)$ *para indicar em qual intervalo sua derivada segunda se torna maior que zero. Notando que devemos ter*

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \right)_u \leq 0,$$

chegamos à conclusão que o intervalo $\left[8 \times 10^{-5}, 5 \times 10^{-4} \right]$ *é um intervalo termodinamicamente inaceitável para a função. A construção por envelopes gera a curva representada por uma linha mais escura (preta).*

Evidentemente, para o caso geral em 3 dimensões (em que deixamos variar tanto U como V) a exigência que deve ser cumprida é dada por

$$S\left(U+\Delta U, V+\Delta V, N\right)+S\left(U-\Delta U, V-\Delta V, N\right) \leq 2S\left(U, V, N\right)$$

que, em formato diferencial, fica agora dada por

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}-\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right) \geq 0.$$

Esta última condição é mais geral do que simplesmente exigir que

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} \leq 0,$$

pois impede também que *fora dos eixos coordenados* U e V haja violação do princípio de maximização (conhecido como "fluting").

Em termos físicos, as condições de estabilidade local garantem que inomogeneidades nas variáveis extensivas não aumente a entropia. Na seção que se segue, iremos tratar destas mesmas condições para outros potenciais termodinâmicos.

Antes de continuar nossa exposição, é interessante notar que estas condições que vimos estudando implicam restrições nos sinais das funções que caracterizam o sistema termodinâmico (capacidade térmica, compressibilidade, etc.). De fato, podemos mostrar facilmente que

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N}=-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N}=-\frac{1}{NT^2C_v} \leq 0,$$

indicando que a capaciade molar a volume constante deve ser positiva em um sistema estável (condições análogas valendo para outros observáveis físicos).

8.1.2 Condições de estabilidade para potenciais termodinâmicos:

A passagem para as condições válidas para os outros potenciais termodinâmicos é direta. No caso da energia, por exemplo, sabemos que ela deve ser um mínimo, de modo que deve valer

$$U\left(S+\Delta S, V+\Delta V, N\right)+U\left(S-\Delta S, V-\Delta V, N\right) \geq 2U\left(S, V, N\right),$$

onde, como é óbvio, devemos respeitar as variáveis em termos das quais o dito potencial é escrito. As condições de convexidade local se tornam

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}=\frac{\partial T}{\partial S} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}=-\frac{\partial P}{\partial V} \geq 0$$

ou, no caso geral, para variações conjuntas de S e V

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}-\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 \leq 0.$$

Esta passagem para a representação de energia é interessante porque, em nossos desenvolvimentos, definimos todos os potenciais termodinâmicos em termos da energia. Assim, para o caso de $F[T,V,N]$, temos que

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad T = \frac{\partial U}{\partial S}$$

de modo que

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{1}{(\partial S/\partial T)} = \frac{1}{-(\partial^2 F/\partial T^2)},$$

indicando que, se

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} \geq 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \leq 0$$

enquanto que permanecemos com

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} \geq 0,$$

uma vez que a função F não altera a relação com V.

O mesmo método aplicado nos demais potenciais termodinâmicos implica que

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{1}{(\partial S/\partial T)} = \frac{1}{-(\partial^2 G/\partial T^2)}$$

e

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{1}{(\partial V/\partial P)} = \frac{1}{-(\partial^2 G/\partial P^2)}$$

de modo que

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} \leq 0.$$

Se nos lembrarmos da convenção pela qual representamos os diversos potenciais na forma (para G, por exemplo)

$$G = \begin{pmatrix} S & V & \mu \\ -T & P & N \end{pmatrix},$$

então obtemos as regras para a derivada segunda imediatamente, apenas olhando o sinal da segunda linha. De fato, onde o sinal for diferente daquele encontrado na representação da energia, a relação na segunda derivada muda o sinal, onde for igual, ela mantém. Assim, imediatamente, de

$$H = \begin{pmatrix} T & V & \mu \\ S & P & N \end{pmatrix}$$

implica imediatamente que

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} \geq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} \leq 0.$$

Uma outra forma de se lembrar destes resultados é simplesmente notar que: *os potenciais termodinâmicos são funções convexas de suas variáveis extensivas e funções côncavas de suas variáveis intensivas.*

8.1.3 Conseqüências físicas da estabilidade:

Podemos voltar agora à questão que envolve as restrições que as condições de estabilidade impõem sobre as quantidades C_v, C_P, α e κ_T. Estas condições podem ser imediatamente obtidas se apelamos para as diversas representações via potenciais termodinâmicos. De fato, lembrando que

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

e sabendo que a representação na qual a derivada partial acima pode aparecer facilmente é aquela em que temos uma função de T, V (e N), escrevemos

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\kappa_T} \geq 0,$$

de modo que obtemos

$$\kappa_T > 0.$$

Outras identidades similares podem ser obtidas para qualquer coeficiente físico, não apenas C_v, C_P, α e κ_T, bastando para isto que se use o potencial termodinâmico apropriado, havendo, entretanto, superposições de resultado. Assim, por exemplo,

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\kappa_T \leq 0,$$

de modo que novamente obtemos

$$\kappa_T \geq 0.$$

É possível mostrar, de fato, que

$$C_P \geq C_v \geq 0$$

e que

$$\kappa_T \geq \kappa_S \geq 0,$$

bastando para isso usar as relações

$$C_P - C_v = \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T},$$

pois sabemos que κ_T é positivo, e ainda

$$\frac{\kappa_s}{\kappa_T} = \frac{C_v}{C_P}.$$

8.1.4 O princípio de Le Chatelier:

O tema das segundas derivadas nos permite acessar um princípio, chamado princípio de Le Chatelier que fornece o conteúdo físico do conceito de estabilidade de sistemas termodinâmicos. O princípio de Le Chatelier diz o seguinte:

Theorem 140 *Qualquer inomogeneidade que de algum modo se desenvolva em um sistema deve induzir um processo que tende a erradicar esta inomogeneidade.*

Em um recipiente com fluido em equilíbrio, se uma determinada região do sistema é aquecida de algum modo, aparece um aquecimento local que funciona como uma inomogeneidade. O princípio de Le Chatelier então garante que haverá um processo de fluxo de calor entre esta região mais quente e as regiões mais frias de modo a homogeneizar a temperatura do sistema como um todo. A variável que garante este processo é o calor específico, que é positivo.

Da mesma maneira, o aparecimento de uma onda longitudinal em um fluido induz regiões com densidades mais altas e mais baixas. As regiões com densidade mais alta e, portanto, maior pressão, tendem a expandir, enquanto que as regiões de densidade mais baixa, com menor pressão, tendem a contrair; a positividade da compressibilidade garante que o sistema responde ao aparecimento da onda de modo a fazer a pressão do sistema a se homogeneizar novamente.

De fato, para além de causas externas, um sistema físico qualquer sempre possui inomogeneidades locais. De fato, do ponto de vista da mecânica estatística, todos os sistemas desenvolvem flutuações locais de modo contínuo. O estado de equilíbrio, estático do ponto de vista da termodinâmica clássica, é incessantemente dinâmico. Neste sentido, a termodinâmica trata sempre com variáveis que representam valores médios (que é o conceito correlato a "macroscópico").

8.1.5 O princípio de Le Chatelier-Braun:

Além das alterações no sistema que são imediatamente causadas pelo aparecimento da inomogeneidade, há também outras alterações, apenas indiretamente causadas, que também contribuem para a retomada do equilíbrio. Este é, de fato, o conteúdo do princípio de Le Chatelier-Braun:

Theorem 141 *Qualquer inomogeneidade que de algum modo se desenvolva em um sistema deve induzir diretamente um processo que tende a erradicar esta inomogeneidade e também, indiretamente, outros processos que também tendem a erradicar esta inomogeneidade.*

Proof. Para demonstrar este princípio, considere uma flutuação espontânea dX_1^f ocorrendo em um sistema composto. De modo direto, haverá uma alteração no parâmetro intensivo P_1, ligado a X_1 de modo que

$$dP_1^f = \frac{\partial P_1}{\partial X_1} dX_1^f; \tag{8.4}$$

entretanto, a variação dX_1^f também irá alterar o parâmetro intensivo P_2 (uma vez que tais parâmetros também dependem, em geral, da variável X_1.) Assim, teremos também

$$dP_2^f = \frac{\partial P_2}{\partial X_1} dX_1^f. \tag{8.5}$$

Aparecem, então, as respostas do sistema, que chamaremos aqui de dX_i^r cujos sinais são determinados pela minimização da energia (com entropia total constante). Assim,

$$d\left(U + U^{res}\right) = \left(P_1 - P^{res}\right) dX_1^r + \left(P_2 - P_2^{res}\right) dX_2^r \leq 0$$

de modo que

$$dP_1^f dX_1^r + dP_2^f dX_2^r \leq 0.$$

Como dX_1^r e dX_2^r são independentes, temos

$$dP_1^f dX_1^r \leq 0, \quad dP_2^f dX_2^r \leq 0.$$

Usando (8.4) e (8.5) chegamos a

$$\frac{\partial P_1}{\partial X_1} dX_1^f dX_1^r \leq 0, \quad \frac{\partial P_2}{\partial X_1} dX_1^f dX_2^r \leq 0.$$

A primeira desigualdade implica o princípio de Le Chatelier, visto que se multiplicarmos a equação por $\partial P_1/\partial X_1$, que é positivo por causa do critério de convexividade, ficamos com

$$dP_1^f dP_1^{r(1)} \leq 0,$$

indicando que a resposta do sistema tende a fazer uma mudança no parâmetro intensivo que é oposta àquela que ocasionou a inomogeneidade. A segunda desigualdade pode ser reescrita se usarmos a relação de Maxwell

$$\frac{\partial P_2}{\partial X_1} = \frac{\partial P_1}{\partial X_2}$$

na forma

$$dX_1^f \left(\frac{\partial P_1}{\partial X_2}\right) dX_2^r \leq 0,$$

de modo que, multiplicando pela quantidade positiva $\partial P_1/\partial X_1$, chegamos a

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial X_1} dX_1^f\right) \left(\frac{\partial P_1}{\partial X_2} dX_2^r\right) \leq 0$$

ou

$$dP_1^f dP_1^{r(2)} \leq 0,$$

que mostra que a mudança no parâmetro P_1 devido à resposta do sistema com respeito às outras variáveis, também ocorre no sentido de eliminar as inomogeneidades. Pode-se mostrar facilmente que também devemos ter

$$dP_2^f dP_2^{r(2)} \leq 0,$$

de modo que também os parâmetros P_2, referentes às outras variáveis, sofrerão alterações que tenderão a eliminar a inomogeneidade que foi indiretamente causada neles pela variação dX_1^f. ■

Chapter 9

Transições de Fase de Primeira Ordem:

9.1 Décima Quinta Aula (23/06/2008):

9.1.1 Sistemas de uma componente:

Uma transição de fase se dá em um sistema termodinâmico quando o mesmo, dependendo da variação de uma das suas variáveis pertinentes, tem suas propriedades modificadas de modo abrupto. Assim, a água solidifica abaixo da temperatura $273.15K$ e vaporiza acima da temperatura $373.15K$, mudando de modo evidente suas propriedades estruturais.

Cada transição de fase pode ser vista como representada pela região BHF linear mostrada na figura **??** do capítulo anterior. Ali, vimos que a equação fundamental não era termodinamicamente aceitável justamente por possuir uma região na qual o princípio de máximo de entropia não era válido. A solução foi construir uma equação fundamental termodinamicamente aceitável pelos envelopes das tangentes.

Como um exemplo de sistema *termomecânico* no qual pode haver uma transição de fase, podemos considerar um cano em formato de U invertido no qual são colocadas nos seus extremos duas esferas metálicas de materiais diferentes e, assim, de coeficientes de expansão térmica diferentes. O cano também possui um pistão capaz de deslizar em função das propriedades termodinâmicas do sistema. A temperaturas $T > T_c$ a esfera da direita é maior, empurrando o pistão para a esquerda; este pistão desce uma altura H_e e é equilibrado pela pressão do gás contido no cano abaixo dele na parte esquerda. A temperaturas $T < T_c$, entretanto, a esfera da esquerda é maior, e empurra o pistão para a direita; ele desce a uma altura H_d e é equilibrado pela pressão do gás contido no cano abaixo do pistão. Temos, portanto, duas situações de equilíbrio que dependem da temperatura do sistema (um parâmetro termodinâmico).

Se as duas esferas são diferentes em tamanho, então os dois pontos de mínimo

são localizados em diferentes alturas. De fato, o menor ponto de mínimo estará no lado da menor esfera. Estes dois pontos de mínimo poderão ser representados no potencial de Helmholtz, por exemplo, lembrando que a energia potencial gravitacional deve estar representada em U, assim como os termos propriamente termodinâmicos.

O processo pelo qual o sistema troca de um lado para o outro do cilindro o seu ponto de equilíbrio é dito ser uma transição de fase de primeira ordem, induzida pela temperatura (mas poderia ser qualquer mudança em algum outro parâmetro termodinâmico). Os dois estados termodinâmicos entre os quais há uma mudança de fase de primeira ordem ocorrem em regiões separadas do espaço de configuração termodinâmica.

Por outro lado, se considerássemos o mesmo problema, mas agora com esferas idênticas, então ainda teríamos dois pontos de equilíbrio estável, cada um de um lado do cilindro (tomando o ponto mais alto como centro). As alturas seriam idênticas. Á medida em que aumentamos a temperatura do sistema, sua pressão também aumenta e as duas alturas de equilíbrio vão-se aproximando do ponto mais alto (central) até que, acima de uma temperatura T_{cr} o pistão encontra-se em equilíbrio apenas no ponto central. Se invertermos agora o processo, vemos claramente que ao diminuir a temperatura ou aumentá-la com relação a T_{cr}, o estado de equilíbrio único *bifurca* em dois estados simétricos de equilíbrio. Este é um exemplo de uma transição de fase de segunda ordem e a temperatura T_{cr} é dita temperatura crítica. Os stados entre os quais uma transição de segunda ordem ocorre são estados contíguos no espaço de configuração termodinâmico.

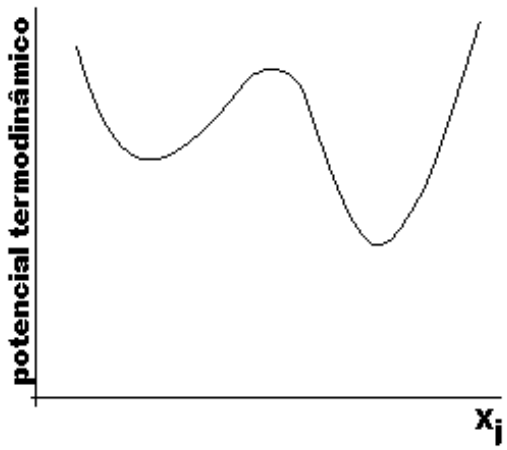


Figure 9.1: Potencial termodinâmico com múltiplos mínimos.

Voltando ao caso das esferas dissimilares, pode acontecer que o pistão esteja no mínimo local à esquerda, que é um ponto de mínimo apenas local, não global (figura 9.1. Depois de um tempo que o sistema permanece nesse estado,

a ocorrência de flutuações pode gerar uma flutuação com amplitude suficiente para fazer com que o pistão ultrapasse a barreira potencial gravitacional do cano em U e vá para o outro lado do cano, assumindo um estado de equilíbrio global. Nesse ponto, o sistema ficará até que uma nova flutuação o envie de volta ao ponto de equilíbrio local; entretanto, a flutuação neste caso tem que ser muito maior em amplitude e, assim, muito menos provável. Desse modo, o sistema ficará muitíssimo mais tempo na posição de mínimo global do que na posição de mínimo local. A termodinâmica, como vimos estudando até este ponto, não se preocupa com os estados referentes aos mínimos locais, interessando-se apenas pelo sistema ocupando seu mínimo global, já que é esse estado que ele irá assumir na maioria absoluta do tempo.

Vale, entretanto, considerar, que pode haver em alguns sistemas uma barreira de potencial tão alta entre os pontos de mínimo que as flutuações com amplitude suficiente para romper tal barreira serão por demasiado infrequentes para que se possa esperar, estatisticamente, que o sistema mude de estado efetivamente. Neste caso, o sistema, mesmo se tratando de mínimo local, deverá ser considerado efetivamente em um equilíbrio estável (ainda que, teoricamente, seja um equilíbrio metaestável).

Um exemplo termodinâmico poderia ser o caso de um recipiente com vapor de água à pressão de 1 atm e a uma temperatura um pouco acima de $373.15K$. Tomando um pequeno subsistema como uma esfera de volume variável que, em qualquer instante, possui um grama de água, temos dois subsystemas (o recipiente e a 'bolha') em que o primeiro serve como reservatório térmico do segundo. A condição de equilíbrio é que o potencial de Gibbs, $G(T, P, N)$ seja um mínimo. As duas variáveis que são fixadas pelas condições de equilíbrio são a energia livre e o volume V do subsistema. Nesse subsistema pode haver uma flutuação no volume (e elas ocorrem de fato de modo contínuo e espontâneo). A declividade da curva que representa o potencial termodinâmico em termos da variável extensiva representa um parâmetro intensivo (no caso a pressão, visto que o parâmetro extensivo é o volume), que age como uma força restauradora que leva o sistema de volta à sua homogeneidade de densidade de acordo com a lei de Le Chatelier. Mesmo assim, pode haver flutuações maiores que levem o sistema a contrair consideravelmente de modo a aumentar muito sua densidade; nesses casos, temos o aparecimento de pequenas gotas de líquido que vivem por alguns instantes para logo em seguida desaparecer novamente.

Se, nesse sistema, diminuímos a temperatura gradativamente, o diagrama de mínimos do potencial de Gibbs varia como mostrado na figura 9.2**,** de tal modo que, à temperatura T_4 os dois mínimos são iguais. neste ponto temos uma transição de fase, visto que ambas as fases, representadas pelos pontos de mínimo distintos, são igualmente possíveis e irão coexistir no sistema. Se o vapor fosse resfriado de forma muito gradativa, então o sistema poderia ter permanecido no mínimo que antes era global, mas que se tornou local pela mudança na temperatura. O sistema estaria, então, ainda no estado termodinâmico anterior. Sendo um ponto (agora) de equilíbrio metaestável, qualquer flutuação espontânea (internamente) ou causada por perturbações externas farão com que o sistema vença a barreira de energia e vá para o novo estado de equilíbrio estável. É

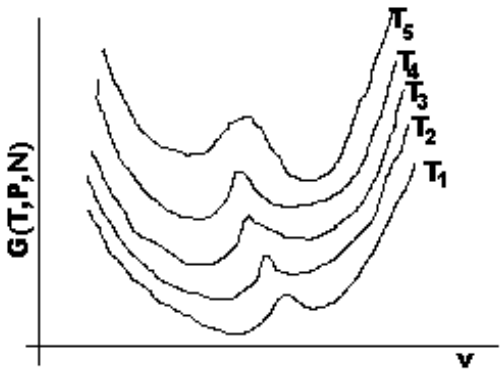


Figure 9.2: Variação esquemática do potencial de Gibbs com volume (ou inverso da densidade) para várias temperaturas ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$). A temperatura T_4 é a temperatura de transição (os mínimos coincidem). A fase de alta densidade (mínimo à esquerda) é estável abaixo da temperatura de transição.

precisamente isso que acontece com líquidos que resfriamos no congelador de nossas geladeiras e que, quando tomamos nas mãos, ainda se mostram em estado líquido; percebemos claramente que ao tocar o envólucro, o líquido começa imediatamente a congelar, mudando seu estado para o novo estado de equilíbrio estável (sólido). O mesmo ocorre na transição líquido-vapor, mas a velocidade com que o fenômeno ocorre não nos permite visualizá-lo.

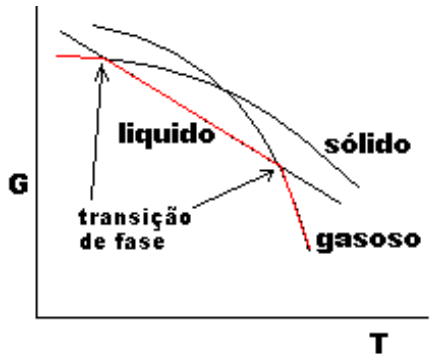


Figure 9.3: Mínimos do potencial de Gibbs como função da temperatura T.

Toda essa análise em termos do potencial de Gibbs é interessante porque nos permite compreender facilmente a questão da coexistência de fases no processo de transição de fase de primeira ordem. Em um tal processo, o potencial de Gibbs possui a forma mostrada na figura 9.3, onde estão mostrados os seus val-

ores para as mais diversas fases. Note, entretanto, que o potencial de Gibbs "físico" é aquele que se constrói com os pontos de mínimo ali apresentados, de modo que sua curva apresenta pontos em que a fase é sólida, passando depois para líquida e em seguida para gasosa, com sucessivos pontos de descontinuidade na derivada. Em cada um desses pontos há uma transição de fase, como é óbvio. Neles deve haver também uma descontinuidade nos parâmetros termodinâmicos que representam a declividade da curva (já que a mesma muda de forma descontínua). Como o gráfico é de G versus T, temos que deve haver uma descontinuidade na entropia em cada um desses pontos de transição de fase de primeira ordem. De fato, em geral, há sempre uma descontinuidade em todos os outros potenciais termodinâmicos, a menos de coincidência, sendo esta propriedade mesma aquela que define uma transição de primeira ordem.

Considerando-se os gráficos **??**, vemos que à medida em que aumentamos a temperatura, passamos pelos pontos A, B, C e D sucessivamente, em que há coexistência das fases que se encontram separadas pela curva em questão. Entretanto, no percurso, olhando a figura da direita, vemos que os pontos de mínimo vão-se colapsando um sobre o outro, de modo que no ponto D há apenas um mínimo. Este comportamento é totalmente similar àquele já discutido para o caso do cano em formato de U invertido, representando uma transição de fase de segunda ordem. O ponto D é assim chamado de *ponto crítico*.

9.1.2 A descontinuidade na entropia:

Vimos na seção anterior que, sobre as curvas de mudança de fase há sempre uma descontinuidade no valor da entropia, que é a declividade da curva que representa a variação de G pela temperatura. Sobre qualquer ponto de uma curva de mudança de fase, ambas as fases coexistem e as duas fases possuem exatamente o mesmo valor para o potencial de Gibbs.

No nosso exemplo em questão, a água, se a temos na região que representa "gelo" (sólida), então podemos ir aumentando a temperatura introduzindo calor no sistema. Quando a temperatura atinge aquela de fusão do gelo, estamos precisamente sobre a linha de coexistência das duas fases. Podemos continuar inserindo calor no sistema, mas esse calor agora deve derreter gelo e também esquentar água líquida que já existe no sistema. O calor inserido não aumenta a temperatura e o que vemos é o aparecimento de mais e mais água em estado líquido, mantida a mesma temperatura, até que todo o gelo tenha sido derretido (e o sistema percorreu sua trajetória sobre uma linha de coexistência, ou uma linha de transição de fase sólido-líquido). A partir do ponto em que todo o gelo tenha sido derretido, mais calor inserido no sistema irá novamente aumentar a temperatura, até que um novo ponto de transição de fase seja atingido.

A quantidade de calor requerida para derreter um mol de sólido é chamada de *calor latente de fusão* e está relacionada com a mudança na entropia entre as fases líquida e sólida na forma

$$\ell_{LS} = T\left[s^{(L)} - s^{(S)}\right],$$

onde T é a temperatura (constante) de derretimento (a uma dada pressão). Em geral, o calor latente em qualquer transição de primeira ordem é dado por

$$\ell = T\Delta s.$$

Se a transição de fase é entre as fases líquida e gasosa, então temos o *calor latente de vaporização*, se é entre as fases sólida e gasosa, temos o *calor latente de sublimação*.

É importante notar que o método pelo qual a transição é induzida é irrelevante— o calor latente é independente disso. Poderíamos aquecer o gelo a pressão constante ou aumentar a pressão a temperatura constante; de qualquer modo teríamos o mesmo calor latente envolvido, ou seja, a mesma quantidade de calor seria retirada do reservatório térmico.

9.1.3 A declividade das curvas de coexistência:

As curvas de coexistência mostradas na figura **??**, por exemplo, não são tão arbitrárias como pode parecer; sua declividade, dada por dP/dT é totalmente determinada pelas duas fases coexistentes e tal declividade possui grande interesse físico. Considere os quatro estados mostrados na figura 9.4, de forma que os estados A e A' estão na curva de coexistência, mas correspondem a diferentes fases a uma temperatura T_A. Da mesma forma temos os estados B e B' sobre a curva de coexistência, mas a uma temperatura T_B. Há uma diferença de pressão $P_B - P_A$ que assumimos ser infinitesimal (assim como $P_{B'} - P_{A'}$) o mesmo valendo para a diferença de temperatura $T_B - T_A = dT$. A declividade da curva é dP/dT.

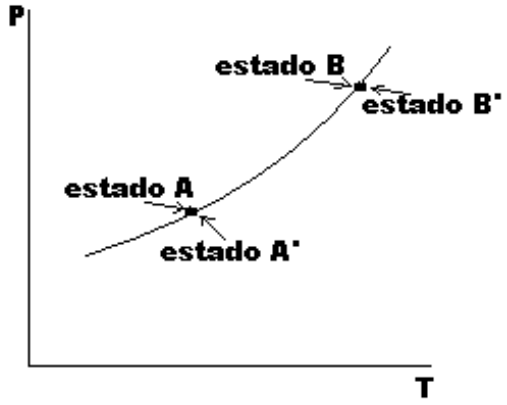


Figure 9.4: Quatro estados coexistentes.

Agora o equilíbrio das fases requer que

$$g_A = g_{A'}, \quad g_B = g_{B'}$$

de modo que

$$g_B - g_A = g_{B'} - g_{A'}.$$

Mas

$$g_B - g_A = -sdT + vdP$$

ao mesmo tempo que

$$g_{B'} - g_{A'} = -s'dT + v'dP$$

de modo que chegamos ao resultado

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s' - s}{v' - v} = \frac{\Delta s}{\Delta v},$$

onde Δs e Δv são descontinuidades na entropia molar e no volume molar associadas à transição de fase. Como temos

$$\ell = T\Delta s,$$

chegamos ao resultado

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T}\frac{\ell}{\Delta s},$$

que é a equação de Clapeyron. A equação de Clapeyron inclui em si o princípio de Le Chatelier.

9.2 Décima Sexta Aula (25/06/2008):

9.2.1 Isotermas instáveis e transições de primeira ordem:

Até aqui focamos nossa discussão no potencial de Gibbs que, de fato, é um potencial natural para tratar o problema, dada a sua característica de continuidade na passagem entre as fases. Entretanto, uma descrição em termos de isotermas é muito mais comum em termodinâmica. Assim, passaremos nesta seção, a fazer um tratamento das transições de fase de primeira ordem usando o formalismo de isotermas instáveis. Nossa principal ferramente será a equação de van der Waals que, ao menos qualitativamente, representa muito bem as principais características desses processos de transição—todas as equações de estado semi-empíricas possuem comportamento similar.

Para um fluido de van der Waals, podemos escrever

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2}, \tag{9.1}$$

de modo que, para o caso realístico da molécula de hidrogênio (H_2), temos asa curvas mostradas na figura 9.5. Os parâmetros usados foram: $a = 0.0248$, $b = 26.6 \times 10^{-6}$ e as temperaturas usadas nos diversos gráficos foram: $T_1 = 28.5$, $T_2 = 29.5K$, $T_3 = 30.5K$, $T_4 = 31.5K$, $T_5 = 32.5K$, $T_6 = 33.5K$ e $T_7 = 34.5K$[1].

[1] Por simplicidade de notação, não iremos colocar as unidades para as variáveis, supondo-as sabidas em cada passagem.

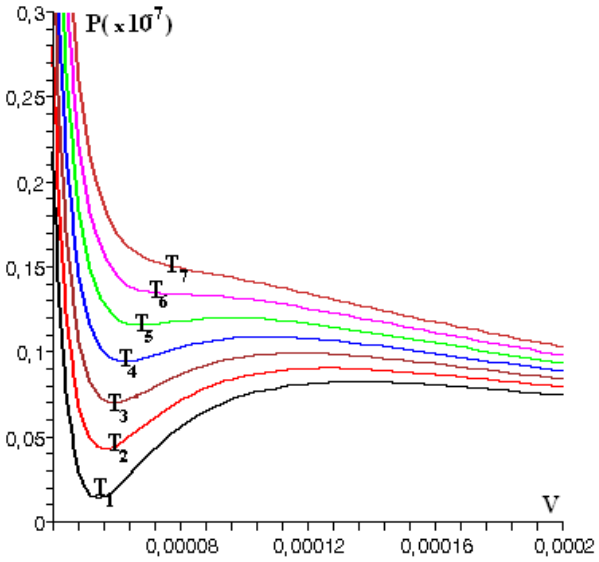


Figure 9.5: isotermas de van der Waals para os dados fornecidos no texto.

Estas isotermas possuem uma região de instabilidade, onde não valem as condições de segunda derivada, aqui representadas pela condição equivalente $\kappa_T > 0$, ou seja,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

Se considerarmos apenas uma dessas isotermas isoladamente, como na figura 9.6, podemos ver com mais detalhes que a região de violação é dada por FKM. Essa violação do princípio de estabilidade implica que essa porção FKM da isoterma deve ser considerada não-física de modo que deve haver uma transição de fase na mesma.

O potencial de Gibbs é determinado pela forma da isoterma (a menos de uma função arbitrária em T), pois

$$dg = d\mu = -sdT + vdP,$$

pela condição de Gibbs-Duhem. Assim, integrando a temperatura constante, ficamos com

$$g = \int v\left(P\right) dP + \phi\left(T\right),$$

onde $\phi\left(T\right)$ é a função arbitrária da temperatura. Como $v\left(P\right)$ é o integrando, faz mais sentido considerar a curva $v \times P$, mostrada em 9.6(b) do que a curva $P \times v$, mostrada em 9.6(a). Se colocamos um valor arbitrário para o potencial de Gibbs (igual ao potencial químico) em algum ponto, como o ponto A, podemos

Figure 9.6: Uma isoterma particular da equa ção de van der Waals.

calcular o potencial químico μ em qualquer outro ponto da mesma isoterma, como em B, usando

$$\mu_B - \mu_A = \int_A^B v\,(P)\,dP.$$

Uma outra possibilidade, é fazer uma mudança de variáveis (ou integração por partes) de modo a obter

$$\mu_B - \mu_A = vP|_A^B - \int_A^B P\,(v)\,dv,$$

que pode ser mais interessante, dependendo da forma da função $P\,(v)$ ou $v\,(P)$.

Example 142 *Considere a equação (9.1) e encontre a equação $v\,(P)$ correspondente. Temos que*

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2},$$

de modo quescrever

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{ab}{P} = 0,$$

cujas soluções são, colocando

$$\begin{array}{c} \alpha = b + \frac{RT}{P} \\ \beta = \frac{b}{P} \\ \gamma = \frac{ab}{P} \end{array}$$

e

$$\xi = -36\alpha\beta + 108\gamma + 8\alpha^3 + 12\sqrt{\beta^3 - 3\alpha^2\beta^2 - 54\alpha\beta\gamma + 81\gamma^2 + 12\alpha^3\gamma},$$

as seguintes:

$$\begin{array}{c} v_1 = \frac{\alpha}{3} + \frac{\xi^{1/3}}{6} - 6\left(\frac{\beta}{3} - \frac{\alpha^2}{9}\right)\xi^{-1/3} \\ v_2 = \frac{\alpha}{3} - \frac{\left(1+i\sqrt{3}\right)}{12}\xi^{1/3} + 3\left(1 - i\sqrt{3}\right)\left(\frac{\beta}{3} - \frac{\alpha^2}{9}\right)\xi^{-1/3} \\ v_3 = \frac{\alpha}{3} - \frac{\left(1-i\sqrt{3}\right)}{12}\xi^{1/3} + 3\left(1 - i\sqrt{3}\right)\left(\frac{\beta}{3} - \frac{\alpha^2}{9}\right)\xi^{-1/3} \end{array},$$

que são, obviamente, três equações diferentes, como fica óbvio se olharmos a figura 9.6(b).

Example 143 *Considere a equação (9.1) e a isoterma mostrada na figura 9.6(b) para a temperatura $T = 30.5K$. Assinale o valor $\mu = 1$ para o ponto $P = 0.11 \times 10^7 Pa$. Calcule o potencial químico nos pontos $P = 0.09 \times 10^7 Pa$ e $P = 0.12 \times 10^7 Pa$. Temos que nossos parâmetros são:*

$$\begin{array}{c} \alpha = b + \frac{RT}{P} = 0.266 \times 10^{-4} + \frac{253.5770}{P} \\ \beta = \frac{a}{P} = \frac{0.0248}{P} \\ \gamma = \frac{ab}{P} = \frac{0.65968 \times 10^{-6}}{P} \end{array},$$

e os resultados devem ser dados por

$$\mu_B - \mu_A = vP|_A^B - \int_A^B P(v)\,dv = vP|_A^B - RT\ln\left(\frac{v_B - b}{v_A - b}\right) - \frac{a}{v}\Big|_A^B.$$

Agora temos que saber que pontos são A e B. O ponto A é dado pela pressão $P_A = 0.11 \times 10^7 Pa$, que tem associada a ela o volume

$$v_A = \left\{ \begin{array}{c} -0.0042 - 0.0075i \\ -0.0042 + 0.0075i \\ 0.008790866116 \end{array} \right. ,$$

de modo que, como é óbvio, apenas o terceiro resultado pode ser usado ($V_A = 0.0088$). Agora, para o ponto B (se usamos a pressão $P = 0.12 \times 10^7$) temos

$$v_B^{(0.12)} = \left\{ \begin{array}{c} 0.00004702626122 \\ 0.000095 - 0.000050i \\ 0.000095 + 0.000050i \end{array} \right.$$

que também implica em apenas um resultado aceitável. Mas então, para essa pressão, teremos

$$\mu_B^{(0.12)} - \mu_A = -8600.978443$$

Para uma pressão dada por $P_B = 0.09 \times 10^7 Pa$, ficamos com

$$v_B^{(0.09)} = \left\{ \begin{array}{c} 0.00005025853956 \\ 0.00008356120333 \\ 0.0001745324793 \end{array} \right. ,$$

de modo que ficamos com ***três*** *resultados possíveis*

$$\begin{array}{l}\mu_B^{(0.09)} - \mu_A = -8615.511998 \\ \mu_B^{(0.09)} - \mu_A = -8611.684053 \\ \mu_B^{(0.09)} - \mu_A = -8617.125577\end{array} .$$

Assim, segundo o exemplo anterior, podemos considerar o sistema em um estado A e em contato com um reservatório de pressão e outro de calor. Se aumentamos a pressão do reservatório de pressão quase-estaticamente, de modo a manter a temperatura constante, então nosso sistema percorre a isoterma $T = 30.5K$ no nosso exemplo. Para pressões menores do que P_B, vemos que o volume do sistema (nessa isoterma) é univalorado. À medida em que a pressão aumenta acima de P_B, entretanto, três estados de mesmo P e T,. mas diferentes v, se tornam acessíveis ao sistema. Suponha a trinca de valores C, L e N, mostrada no gráfico; Destes três valores, L é instável, mas tanto C e N representam mínimos do potencial de Gibbs. Qual desses dois pontos de mínimo o sistema escolhe vai depender de qual deles representa um mínimo global do potencial de Gibbs (ou do potencial químico) (para esta temperatura).

Exercise 144 *Construa uma curva de $\mu(P)$ para o sistema do exempo anterior variando P de $P = 0.07\times10^7 Pa$ e $P = 0.15\times10^7 Pa$. Temos a tabela, construída segundo os passos do exemplo anterior:*

$P\ (10^7)$	μ		
0.070	−8661.232235		
0.075	−8623.285354	−8622.885724	−8648.373102
0.080	−8620.631355	−8619.418980	−8636.798359
0.085	−8618.046424	−8615.695918	−8626.403344
0.090	−8615.511998	−8611.684053	−8617.125577
0.095	−8613.017956	−8607.297182	−8608.966285
0.100	−8610.557769		
0.105	−8608.126823		
0.110	−8605.721664		
0.115	−8603.339593		
0.120	−8600.978443		

e o gráfico fica dado pela figura 9.7

À medida em que a pressão é aumentada ainda mais, o sistema encontra o ponto único D, no qual a curva de μ intercepta a si própria. Nesse ponto, temos que o mínimo de μ vem do outro ramo da curva. Assim, na pressão $P_E = P_Q$, que é maior do que P_D, o estado físico é Q. Abaixo de P_D o estado físico do sistema é constituído dos pontos entre B e A. Mas então, *a isoterma fisicamente significativa é aquela que conecta todos esse pontos.*

Exercise 145 *Construa a isoterma significativa para o gráfico $P \times v$ usando o sistema dos exemplos anteriores.*

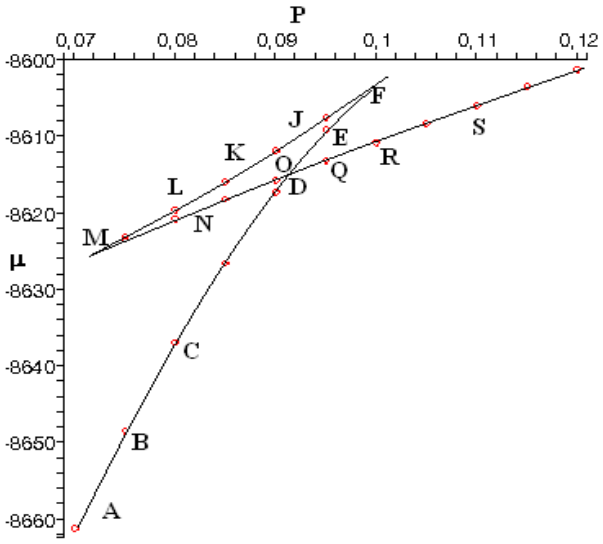


Figure 9.7: O trajeto percorrido pelo sistema a partir da an álise do potencial químico (potencial de gibbs) e a pressão.

A isoterma obtida no exemplo anterior é uma relação fundamental termodinamicamente aceitável. Para sabermos como determinar o ponto D de mudança de ramo, basta notar que (cf. figura 9.8) $\mu_D = \mu_O$ de modo que

$$\mu_O - \mu_D = \int_D^O v\,(P)\,dP = 0,$$

lembrando que a integral é tomada ao longo da isoterma hipotética. Mas essa integral pode ser rearranjada na forma

$$\int_D^F vdP + \int_F^K vdP + \int_K^M vdP + \int_M^O vdP = 0$$

ou ainda

$$\int_D^F vdP - \int_K^F vdP = \int_M^K vdP - \int_M^O vdP,$$

e, portanto, a condição nos diz que

$$área \quad I = área \quad II.$$

É apenas após termos truncado a não-monotônica isoterma com esta relação de áreas iguais que a isoterma assim construída representa uma isoterma fisicamente aceitável.

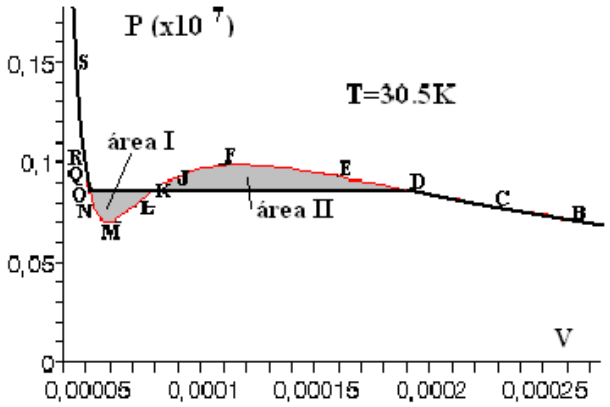


Figure 9.8: A isoterma termodinamicamente aceitável.

Note que há uma variação não nula no volume molar no ponto da transição de fase, ou seja, há uma descontinuidade no volume. Nos exemplos anteriores, o ponto D é dado aproximadamente pela pressão $P_D = 0.0916 \times 10^7 Pa$. Os volumes, para essa pressão, são:

$$0.500 \times 10^{-4}, 0.859 \times 10^{-4}, 0.168 \times 10^{-3},$$

sendo que o volume do meio representa o valor instável. Assim, temos uma variação no volume, no ponto D dada por

$$\Delta v = 0.118 \times 10^{-3}.$$

Example 146 *Encontrar o ponto P_D a partir do gráfico por mera inspeção é por demais grosseiro. Assim, faça um programa em computação algébrica, usando o método de bipartição, que encontre automaticamente o valor de P_D e os valores de v_D e v_O com uma tolerância pré-fixada.*

```
O programa pode ser escrito como:
> a:=0.0248; b:=26.6*10^(-6);R:=8.314;T:=30.5;
> eq:=v^3-(b+R*T/P)*v^2+a/P*v-a*b/P=0;
> P0:=0.11*10^7;
> Tol:=0.1*10^(-7);stepsize:=-0.005*10^7;flag:=false;
> for i from 1 to 100 by 1 while flag<>true do
>    vB1:=solve(subs(P=P0,eq));
>    if Im(vB1[1])<>0 or Im(vB1[2])<>0 or Im(vB1[3])<>0 then
>       P0:=P0+stepsize:
>    else
>       Pf:=P0+stepsize:
>       vB2:=solve(subs(P=Pf,eq)):
```

```
>       comp1:=(vB1[3]-vB1[1])*P0-
>              R*T*ln( (vB1[3]-b)/(vB1[1]-b) )-
>              a/vB1[3]+a/vB1[1]:
>       comp2:=(vB2[3]-vB2[1])*Pf-
>              R*T*ln( (vB2[3]-b)/(vB2[1]-b) )-
>              a/vB2[3]+a/vB2[1]:
>       if comp1*comp2<0 then
>          Pmid:=(P0+Pf)/2:
>          vB3:=solve(subs(P=Pmid,eq)):
>          comp3:=(vB3[3]-vB3[1])*Pf-
>                 R*T*ln( (vB3[3]-b)/(vB3[1]-b) )-
>                 a/vB3[3]+a/vB3[1]:
>          if comp1*comp3<0 then
>             stepsize:=stepsize/2:
>          else
>             P0:=Pmid:
>             stepsize:=stepsize/2:
>          fi;
>       else
>          P0:=P0+stepsize:
>       fi;
>    fi;
>    if -stepsize/10^7<2*Tol then flag:=true: fi:
> od;
> Pprocurado:=P0;vB1:=solve(subs(P=P0,eq));
> test:=(vB1[3]-vB1[1])*Pprocurado-
>       R*T*ln( (vB1[3]-b)/(vB1[1]-b) )-
>       a/vB1[3]+a/vB1[1];

O resultado, para os valores que estamos usando ate aqui, e:
Pprocurado=913288.8793  (comparar com 916000.0000 por inspecao)
vD=0.5005060328e-4, vK=0.8559177063e-4, vO=0.1686101911e-3
test = 0.167e-4         (quanto mais proximo de zero, melhor)
```

Variações em outras variáveis também podem ser obtidas. A mudança na entropia pode ser calculada a partir da integração de

$$ds = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_T dv$$

sobre a isoterma hipotética $OMKFD$, ou ainda, usando as relações de Maxwell,

$$\Delta s = s_D - s_O = \int_{OMKFD} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv,$$

que pode ser interpretada graficamente como sendo a área entre duas isotermas vizinhas, como mostrado na figura 9.9. Nesse caso, à medida em que o sistema

é transformado a temperatura e pressão fixas indo da fase O pura, para a fase D pura, ele absorve uma quantidade de calor por mol igual a $\ell_{DO} = T\Delta s$.

Figure 9.9: A descontinuidade na entropia molar. A área entre isotermas adjacentes está relacionada com descontinuidade da entropia e, portanto, o calor latente.

Example 147 *Calcular, para o mesmo sistema dos exemplos anteriores, a variação na entropia e o calor latente envolvido na transição $O \to D$. Para calcular essa quantidade, devemos notar que*

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b},$$

de modo que

$$\Delta s = \int_{OMKFD} \frac{R}{v-b} dv = R \ln \frac{v_D - b}{v_O - b} = R \ln \left(\frac{0.168 \times 10^{-3} - b}{0.500 \times 10^{-4} - b} \right)$$

de forma que

$$\Delta s = 14.93760176$$

e, portanto,

$$\ell = T\Delta s = 30.5 \times 14.93760176 = 455.597K.$$

Tendo calculado essa diferença e também a diferença no volume, é fácil calcular a diferença na energia como sendo

$$\Delta u = u_D - u_O = T\Delta s - P\Delta v.$$

Com esse método, chegamos ao fim de nossos cálculos com a classificação de todo o processo termodinâmico: a região SO está na fase líquida pura, a região DA está na fase gasosa pura. A região achatada OKD corresponde a uma istura das duas fases. A região de mistura de fases líquidas e gasosas é limitada por uma curva que se assemelha a uma parábola juntando as extremidades das regiões achatadas de cada isoterma, como mostra a figura 9.10.

Figure 9.10: Classificação de fases no plano $P - v$.

Fica faltando apenas saber calcular a quantidade de cada fase na região onde elas coexistem, ou seja, nas regiões achatadas do gráfico. Sabendo-se que devemos ter sempre

$$V = Nv = Nx_\ell v_\ell + Nx_g v_g,$$

onde v_g é o volume do ponto D e v_ℓ é o volume do ponto O, e x_g é a fração molar de gás e x_ℓ a fração molar de líquido, de onde retiramos a identidade

$$x_\ell = \frac{v_g - v}{v_g - v_\ell}, \quad x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell}.$$

Esta é a chamada regra do nível.

Exercise 148 *Nos nossos exemplos, calcule as porcentagens molares das fases líquida e gasosa quando o volume é* $v = 0.0001$.

Assim, ao final desses cálculos, podemos dizer que: um fluido de van der Waals, representando um gás de moléculas de hidrogênio, sendo mantido durante todo o processo à temperatura $T = 30.5K$, encontra-se no estado líquido puro

até o volume $v_D = 0.5005 \times 10^{-4}$ à pressão $P = 0.091328 \times 10^7$, e encontra-se no estado gasoso puro a partir do volume $v_O = 0.1686 \times 10^{-3}$ à mesma pressão. A transição de fase implica em uma variação no volume de $\Delta v = 0.11855 \times 10^{-3}$. Entre esses dois volumes, há uma transição de fase, à pressão e temperatura constantes na qual as fases líquida e gasosa coexistem. Quando, durante a transição, o volume é $v = 0.1 \times 10^{-3}$, então temos uma porcentagem de $x_\ell = 58\%$ do sistema no estado líquido e $x_g = 42\%$ do sistema no estado gasoso. No processo de transição de fase, o calor latente de vaporização é (para a temperatura utilizada) $\ell_{vapor} \approx 456$. Note os volumes baixíssimos e a temperatura baixa na qual podemos encontrar o gás hidrogênio (H_2) liquefeito.

Second Version 2

Solution Manual to Callen Thermodynamics_2

2nd Edition 1985

Problemas

Solução do capítulo 1

1.3-1)

(1)

$$0,1Kg - NaCl - 100g$$

(2)

$$0,15Kg - C_{12}H_{22}O_{11} - 150g$$

(3)

$$0,50KgH_2O - 500g$$

o volume restante do sistema é $0,55 \times 10^{-3}m^3$ $V = 0,55l$ Qual é o número de moles dos três componentes do sistema?

Solução: Podemos calcular o número de moles através da massa molar

$$N_1 = \frac{100}{58,44} = 1,71mol$$

$m_1 = 22,99 + 35,45 = 58,44g$

$$N_2 = \frac{150}{342} = 0,43mol$$

$m_2 = 12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16 = 342$

$$N_3 = \frac{500}{18} = 27,77mol$$

$m_3 = 2 \times 1 + 16 = 18$

Quais as frações molares?

Solução: Primeiramente vamos calcular o número de mols

$$N_t = \sum_{r=1}^{3} N_r = 1.71 + 0,43 + 27.77 = 29.9$$

$$F = \frac{N_k}{\sum_j^r N_j}$$

$F_1 = 0.057$ $F_2 = 0.014$ $F_3 = 0.93$

Qual o volume molar do sistema?

Solução: O volume molar do sistema é dado por

$$V_m = \frac{V}{\sum_{r=1}^{3} N_r} = \frac{V}{N_t} = \frac{0.55 \times 10^{-3}}{29.9} = 18.39 \times 10^{-6} m^3/mol$$

1.3-2) Sabemos que o boro é uma mistura dos isótopos $B^{10}(10.0129g)$ e $B^{11}(11.0093g)$. Queremos saber qual a fração que cada um contribui para o boro encontrado na natureza $(10.811g)$. Qual a fração molar de B^{10} na mistura?
Solução:

$$x(10.0129) + y(11.0093) = 10.811$$

$$x + y = 1$$

usando que $y = (1 - x)$

$$x(10.0129) + (1 - x)(11.0093) = 10.811$$

$$10.0129x + 11.0093 - 11.0093x = 10.81$$

$$10.0129x - 11.0093x = 10.81 - 11.0093$$

$$-0.9964x = -0.1993(-1)$$

$$x = \frac{0.1993}{0.9964} = 0.20$$

$$B^{10} = 20\%$$

1.3-3)
(1)

$$C_2H_5OH - 0.79g/cm^3 - 20cm^3$$

(2)

$$CH_3OH - 0.81g/cm^3 - 20cm^3$$

(3)

$$H_2O - 1g/cm^3 - 20cm^3$$

Qual é o número de moles e a fração molar dos três componentes do sistema?
Solução:

$$N_1 = \frac{0.79 \times 20}{2 \times 12 + 6 \times 1 + 1 \times 16} \frac{15.8}{46} = 0.34$$

$$N_2 = \frac{0.81 \times 20}{12 + 4 \times 1 + 16} = \frac{16.2}{32} = 0.51$$

$$N_3 = \frac{1 \times 20}{2 \times 1 + 16} = \frac{20}{18} = 1.11$$

$$N_t = \sum_{r=1}^{3} N_r = 0.34 + 0.51 + 1.11 = 1.96$$

$$F_m = \frac{N_k}{\sum_j^r N_j}$$

$F_1 = 0.17$ $F_2 = 0.26$ $F_3 = 0.57$

1.3-4)

$0.01Kg$ $50\% - H_2$ $30\% - HD$ $20\% - D_2$

$$\frac{0.2 + x}{1 + x} = 0.3$$

$$0.2x + x = 0.3 + 0.3x$$

$$0.7x = 0.1$$

$$x = 0.142$$

$$m_t = 0.01Kg$$

1.3-5)

$$C_{12}H_{22}O_{11} - 20\%$$

$$H_2O - 80\%$$

por peso;
Qual é a fração molar de açucar na solução?

$$\frac{m_1}{m_t} = 0.2$$

$$m_t = m_1 + m_2$$

$$m_1 = 0.2 m_t$$

$$m_1 = 0.2(m_1 + m_2)$$

$$m_1 0.8 = 0.2 m_2$$

mas

$$m_1 = N_1 M_1$$

$$m_2 = N_2 M_2$$

$$N_1 M_1 0.8 = 0.2 N_2 M_2$$

$$F = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{N_1}{N_1 + \left(\frac{0.8}{0.2}\frac{M_1}{M_2}\right) N_1} = \frac{1}{1 + 4 \times \frac{M_1}{M_2}}$$

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{12 \times 12 + 22 \times 1 + 16 \times 11}{2 \times 1 + 16} = 19$$

$$F = \frac{1}{1 + 4 \times 19} = \frac{1}{77} = 0.01298$$

1.3-6) Uma solução aquosa tem massa $m = 0.1029Kg$ a fração molar do soluto é 0.1. A solução é diluida com $0.036Kg$ de água, na qual a fração molar é 0.04.
Solução:

$$\frac{N_1}{N_t} = 0.1$$

$$\frac{N_2}{N_t} = 0.9$$

$$N_1 M_1 + N_2 M_2 = m = 0.1029$$

como $M_2 = (2 \times 1 + 16) = 18$ adicionando $0.036Kg$ $N_2^{'} = 1.00moles$

$$\frac{N_1}{(N_T + 2)} = 0.07$$

$$0.1N_t = 0.01(N_t + 2)$$

$$N_t = 4.67$$

$$M_1 = \frac{m - N_2 M_2}{N_1}$$

$$M = \frac{0.1029 \times 10^{23} - 0.9 \times 4.67}{0.1467} = 211$$

1.3-7) Solução aquosa de N_aCl $0.2Kg$

S:

$$\frac{N_3}{N_t} = 0.25$$

$$M_1 = 36.461$$

$$M_2 = 18.0154$$

$$0.1N_t \times 36.461 + 0.9N_t \times 18.0154 = 0.1 \times 10^3$$

$$N_t = 5.04$$

$$M_3 = 40.00$$

$$M_4 = 18.0154$$

$$N_t(0.25 \times 40 + 0.75 \times 18) = 0.3 \times 10^3$$

$$N_t = 12.73$$

$$x_{H_2O} = 0.79$$

1.8-1) Primeiramente vamos resolver o exemplo 1
Exemplo 1: Um gás está feixado em um cilindro com um pistão móvel. E observando que se as paredes são adiabáticas, um aumento quase estático do volume resulta em uma diminuição da pressão segundo a equação

$$P^3V^5 = c$$

para $(Q = 0)$
com c = uma constante.
a) Achar o trabalho realizado no sistema e o calor resultante transferido em cada um dos processos: (ADB,ACB,AB) linear:
Primeiramente vamos achar a diferença de energia do estado A ao estado B.

$$dU = dQ + dW$$

se usarmos a curva adiabática (dQ = 0)

$$\int_{U_a}^{U_b} dU = -\int PdV$$

$$U_b - U_a = -\int_{V_a}^{V_b} \frac{c^{1/3}}{V^{5/3}} dV$$

$$U_b - U_a = \frac{3c}{2}\left[V_b^{-2/3} - V_a^{-2/3}\right] = \frac{3P_aV_a^{5/3}}{2}\left[V_b^{-2/3} - V_a^{-2/3}\right] = -112.5J$$

agora que sabemos ΔU vamos calcular os dQ e dW

$$dU_1 = dQ_1 + dW_1$$

$$dW_{ABC} = -\int_{10^{-3}}^{8\times10^{-3}} PdV = -10^5(8\times10^{-3} - 10^{-3}) = -700J$$

logo

$$U_b - U_a = Q + W$$

$$Q = -113.5 + 700 = 587.5J$$

Para as outras transformações

$$W_{ABC} = -\int_{10^{-3}}^{8\times10^{-3}} \frac{10^5}{32}dV = \frac{-10^5}{32}(7\times10^{-3}) = -\frac{7}{32}\times10^2$$

$$Q_{ABC} = -112.5 + \frac{7}{32}\times10^2$$

$$P = aV + b$$

$$W = -\int_{V_a}^{V_b} PdV = -\frac{a(V_b^2 - V_a^2)}{2} + b(V_b - V_a)$$

b) Um eixo é instalado dentro do sistema e é movimentado por um motor externo. O motor exerce um torque, movimentando o eixo a uma velocidade angular w, a pressão do gás é observada

$$\frac{dp}{dt} = \frac{2}{3}\frac{\vec{w}}{v}\times\vec{N}$$

com isso podemos achar a relação entre variação na pressão o volume constante e variação na energia interna

$$dp = \frac{2}{3}\vec{w}\,\frac{dt\times\vec{N}}{V} = \frac{2}{3}d\,\vec{\theta}\times\vec{N} = \frac{2}{3}\frac{1}{v}dU$$

$$dU = \frac{2}{3}VdP$$

1.8-2) Queremos calcular o calor transferido na transformação
Primeiro vamos achar a reta que define a transformação

$$P = \frac{(-V \times 10^8 + 15 \times 10^5)}{14}$$

$$V = -14P \times 10^{-8} + 15 \times 10^{-3}$$

se considerarmos o motor para medirmos a diferença de energia entre os estados

$$dU = \frac{3}{2} V dP$$

$$U_p - U_a = \frac{3}{2} \int V dV = \frac{3}{2} \int_{P_a}^{P_b} (-14 \times 10^{-8} P + 15 \times 10^{-3}) dP$$

$$\frac{3}{2} \left[-14 \times 10^{-8} \frac{(P_p^2 - P_a^2)}{2} + 15 \times 10^{-3} (P_p - P_a) \right]$$

agora que sabemos ΔU podemos calcular Q

$$dQ = dU - dW$$

$$Q = \Delta U + \int_{V_b}^{V_a} P dV = \Delta U \int_{V_a}^{V_p} \frac{(15 \times 10^3 - V \times 10^8) dV}{14}$$

$$Q = \Delta U + \frac{1}{14} \left[15 \times 10^5 (V_p - V_a) - 10^8 (V_p^2 - V_a^2) \right]$$

1.8-3) Para um sistema gasoso foi determinado que a energia interna é dada por

$$U = 2.5PV + c$$

calcular Q e W para os 3 processos

$$dW = -PdV$$

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = 0.2(0.01 - 0.03) \times 10^6 = -4 \times 10^3 joules$$

$$U = 2.5PV + cte$$

$$U_b - U_a = 2.5(P_bV_b - P_aV_a)$$

$$U_b - U_a = 2.5(0.03 \times 0.2 - 0.01 \times 0.2) \times 10^6 = 1 \times 10^4 J$$

$$Q_{AB} = 1 \times 10^4 + 4 \times 10^3 = 4.1 \times 10^4 J$$

$B \to C$

$$dW = -PdV$$

$$P = -15V + 0.65$$

$$W = -\int_{V_a}^{V_c} PdV = -\frac{15}{2}(V_c^2 - V_b^2) + 0.65(V_b - V_c)$$

$$W = 6 \times 10^6 + 1.3 \times 10^3 = 1.3 \times 10^3 J$$

$$U_c - U_b = 2.5 \times (P_cV_c - P_bV_b) = -2.5 \times 10^3 J$$

$$U_c - U_b = 2.5 \times (P_cV_c - P_bV_b) = -2.5 \times 10^3$$

$$Q = -9.8 \times 10^3 J$$

processo $C \to V$

$$w = 0$$

$$dV = 0$$

logo $U_a - U_c = 2.5 \times (P_aV_a - P_cV_c) = -7.5 \times 10^{-3} = Q$
agora queremos calcular Q e W atráves da parábola $P = 10^5 + 10^9 \times (V - 0.02)^2$, o trabalho fica

$$w = -\int_{V_a}^{V_b} PdV = -10^5(V_b - V_a) - 2 \times 10^9 \times \left[(V_b - 0.02)^2 - (V_a - 0.02)\right]$$

$$W = -2 \times 10^3 J$$

a energia interna é dada por $\Delta U = 1 \times 10^4$

$$Q = 10 \times 10^3 + 2 \times 10^3 = 12 \times 10^3$$

1.8-4) Queremos achar as curvas adicbáticas ($dQ = 0$) no sistema anterior

$$dQ = dU - dW$$

logo

$$dU = dW = -PdV$$

nós sabemos que $U = 2.5PV + c$, diferenciando U

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V}dP + \frac{\partial U}{\partial V}dV = 2.5VdP + 2.5PdV$$

$$2.5VdP + 2.5PdV = -PdV$$

$$2.5VdP = -3.5PdV$$

$$-\frac{5}{7}\frac{dP}{P} = \frac{dV}{V}$$

$$5lnP = -7lnVc$$

$$lnP^5 = lnV^{-7}c$$

$$P^5V^7 = c$$

1.8-5) A energia de um sistema é dado por

$$U = AP^2V$$

Queremos achar a equação das adiabáticas no plano $P - V$. Temos que $dQ = dU - dW$, mas vamos impor que $dQ = 0$

$$dU = dW = -PdV \tag{1}$$

diferenciando U

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V}dV + \frac{\partial U}{\partial P}dP = AP^2dV + 2APVdP$$

substituindo em 1

$$AP^2dV + 2APVdP = -PdV$$

$$2APVdP = P(AP - 1)dV$$

$$\frac{2AdP}{AP - 1} = \frac{dV}{V}$$

integrando

$$2ln(AP - 1) = lnVc$$

$$c = \frac{(AP - 1)^2}{V}$$

1.8-6) Temos que um sistema em particular o volume é mantido constante (V_o) e a pressão varia de P_o para um valor arbitrário $P^{'}$, tal que a transferência de calor é

$$Q^{'} = A(P^{'} - P_O) \tag{2}$$

para $A > 0$
Nós também sabemos que as adiabáticas do sistema são:

$$PV^8 = cte \tag{3}$$

para $\gamma > 1$
queremos achar $U = U(P, V)$, temos que no caso 2 $dW = 0$, logo

$$dU = dQ = -AP_o dP` \tag{4}$$

no caso 3 $dQ = 0$, logo

$$dU = -dW = -PdV = \frac{c}{V^8}dV \tag{5}$$

sendo $U_o = U(P_o, V_o)$ integrando a equação 4

$$\int_{U_o}^{U_1} dU = \int_{P_o}^{P_1} -AP_o dP`$$

$$U_1 - U_o = -AP_o(P_1 - P_O)$$

$$\int_{U_1}^{U} dU = -\int_{V_o}^{V} \frac{c}{V^8}dV = U - U_1 = \frac{c}{(\gamma - 1)}\left[\frac{1}{V^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_o^{\gamma-1}}\right]$$

$$P_1 V_o^{\gamma} = c$$

$$P_1 = \frac{c}{V_o^8}$$

$$U - U_o = -AP_o\left[\left(\frac{V}{V_o}\right)^{\gamma} P - P_o\right] + \frac{P.V}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V}{V_o}\right)^{\gamma-1}\right]$$

se $r = \frac{V}{V_o}$

$$U - U_o = -AP_o\left[r^{\gamma}P - P_o\right] + \frac{P.V}{\gamma - 1}\left[1 - r^{r-1}\right]$$

1.8-7) Dois moles de um sistema de um único componente, obedece

$$U = APV^2$$

para $N = 2$
usando o fato de V e U serem, extensivos vamos achar $U(P, V, N)$
se $V_2 = 2V_1$ e $U_2 = 2U_1$

$$U_1 = \frac{1}{2}U_2 = \frac{1}{2}AP(V_2)^2$$

$$U_1 = 2AP(V_1)^2$$

se tivermos N moles teremos $U = NV_1$

$$U = 2NAPV_1^2$$

mas $V = NV_1$, ou seja, $V_1 = \frac{V}{N}$

$$U = \frac{2NAPV^2}{N^2} = \frac{2APV^2}{N}$$

1.10-1) Das equações fundamentais deste exercício, cinco são inconsistentes com um ou mais postulados. Queremos achar essas cinco equações e indicar quais postulados são quebrados.
Solução: a)

$$S = \left(\frac{R^2}{v_\theta \theta}\right)^{1/3} (NVU)^{1/3}$$

como o postulado 2 só afirma a existência de S a sua dependência com N, V e U este já e é automaticamente satisfeito.
Para o postulado (3)

$$S(\lambda N, \lambda U, \lambda V) = \lambda S(N, U, V)$$

$$S(\lambda N, \lambda U, \lambda V) = \left(\frac{R^2}{v_\theta \theta}\right)^{1/2} \left(\lambda^3 NVU\right)^{1/3} = \lambda \left(\frac{R^2}{v_\theta \theta}\right) (NVU)^{1/2} = \lambda S(N, V, U)$$

do mesmo postulado

$$\frac{\partial S}{\partial U}(U, V, N) = \frac{1}{3}\left(\frac{R^2}{v_\theta \theta}\right)^{1/3} (NUV)^{-2/3} NV > 0$$

para o postulado 4

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial U}} = 3\left(\frac{R^2}{v_\theta \theta}\right)^{-1/3} (NVU)^{2/3}$$

que é zero quando, $N = 0$ ou $V = 0$ ou $U = 0$ mas nesses valores $S = 0$ também logo a) é uma função aceitável

b)

$$S = \left(\frac{R}{\theta_2}\right)^{1/3} \left(\frac{NU}{V}\right)^{2/3}$$

verificando postulado 2

$$S\left(\lambda N, \lambda V, \lambda U\right) = \left(\frac{R}{\theta^2}\right)^{1/3} \left(\lambda \frac{NU}{V}\right)^{2/3} = \lambda^{2/3} S\left(N, V, U\right)$$

logo b) não é uma função aceitável

c)

$$S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/4} \left(NU + \frac{R\theta V^2}{v_o^2}\right)^{1/2}$$

postulado 2

$$S\left(\lambda U, \lambda V, \lambda N\right) = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} \left(\lambda^2 NU + \lambda^2 \frac{R\theta V^2}{v_o^2}\right)^{1/2} = \lambda S\left(U, V, N\right)$$

passando a segunda parte do postulado

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} \frac{1}{2} \left(NU + \frac{R\theta V^2}{v_o^2}\right)^{-1/2} N > 0$$

postulado 4

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{-1/2} \frac{1}{2} \left(NU + \frac{R\theta V^2}{v_o^2}\right)^{1/2}$$

que toma valor nulo. Quando $NU + \frac{R\theta V^2}{V_o^2} = 0$
mas nesse caso $S(U, V, N) = 0$, logo c) também é uma função aceitável.

d)

$$S = \left(\frac{R^2\theta}{v_o^3}\right) \frac{V^3}{NU}$$

esta função vai contra o postulado 3

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \left(\frac{R^2 v}{v_o^3}\right) \frac{V^3}{N} (-1) \frac{1}{U^2} N > 0$$

e)

$$S = \left(\frac{R^3}{v_o \theta^2}\right)^{1/5} = \left[N^2 V U^2\right]^{2/5}$$

do postulado 2

$$S\left(\lambda U,\lambda V,\lambda N\right)=\left(\frac{R^3}{v_o\theta^2}\right)^{1/5}\left[\lambda^5N^2VU^2\right]^{1/5}=\left(\frac{R^3}{v_o\theta^2}\right)\lambda\left[N^2VU^2\right]^{1/5}=\lambda S\left(U,V,N\right)$$

e

$$\frac{\partial S}{\partial U}=\left(\frac{R^3}{v_\theta^2}\right)\left(N^2V\right)^{1/5}\frac{1}{5}(U^2)^{-4/5}2U$$

que pode tomar valores menores que zero se $U<0$

f)

$$S=NRln\left(\frac{UV}{N^2R\theta v_o}\right)$$

testando o postulado 3

$$S\left(\lambda U,\lambda V,\lambda N\right)=\lambda NRln\left(\frac{\lambda^2UV}{\lambda^2N^2R\theta v_o}\right)=\lambda S(U,V,N)$$

$$\frac{\partial S}{\partial U}=\frac{NRV}{N^2R\theta v_o}\frac{1}{\frac{UV}{N^2R\theta v_o}}=\frac{NR}{U}>0$$

pois $U>0$
para que $\frac{UV}{N^2R\theta v_o}>0$
passando ao postulado 4

$$\frac{\partial U}{\partial S}=\frac{U}{NR}$$

que é sempre diferente de zero pois em $S,U>0$

g)

$$S=\left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2}\left[NU\right]^{1/2}e^{-\left(V^2/2N^2v_o^2\right)}$$

postulado 3:

$$S\left(\lambda U,\lambda V,\lambda N\right)=\left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2}\lambda\left[NU\right]e^{-\left(V^2/2N^2v_o^2\right)}=\lambda S\left(U,V,N\right)$$

quanto a propriedade monótona

$$\frac{\partial S}{\partial U}=\left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2}\frac{1}{2}\frac{N}{NU^{-1/2}}e^{-\left(V^2/2N^2v_o^2\right)}>0$$

pois $U > 0$ em S

1.10-2) Quando achar $U(S, V, N)$ nas funções aceitáveis do exercício anterior:

$$S = \left(\frac{R^2}{v_o\theta}\right)^{1/3} (NVU)^{1/3}$$

$$S^3 = \left(\frac{R^2}{v_o\theta}\right) (NVU)$$

$$U = \left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right) \frac{S^2}{NV}$$

$$S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} \left(NU + \frac{R\theta V^2}{v_o^2}\right)^{1/2}$$

$$S^2 = \left(\frac{R}{\theta}\right) \left[NU + \frac{R\theta V^2}{v_o^2}\right]$$

$$S = NRln\left(UV/N^2R\theta v_o\right)$$

$$e^s = \left(\frac{UV}{N^2R^2\theta v_o}\right)^{NR}$$

$$e^{S/NR} = \frac{UV}{N^2R\theta v_o}$$

$$U = \frac{N^2R\theta v_o}{V} e^{S/NR}$$

$$S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} (NU)^{1/2}\, e^{-V^2/2N^2v_o^2}$$

$$S^2 = \frac{R}{\theta} (Nu)\, e^{-V^2/2N^2v_o^2}$$

$$U = e^{V^2/2N^2v_o^2}\left(\frac{\theta}{R}\right)\frac{1}{N}$$

1.10-3) Temos dois sistemas A e B que obedecem a equação fundamental

$$S = \left(\frac{R^2}{v_o^\theta}\right)(NVU)^{1/3}$$

inicialmente os sistemas estão separados por uma parede rígida, impermeável e adiabática $V_a = 9.10^{-6}m^3$ $V_b = 4.10^{-6}m^3$ $N_a = 3moles$ $N_b = 2moles$

$$U_A + U_B = 80J$$

a entropia total do sistema é dada pelo postulado 3

$$S = \left(\frac{R^2}{v_o\theta}\right)^{1/3}\left[(N_AV_AU_A)^{1/3} + (N_BV_BU_B)^{1/3}\right]$$

$$S = \left(\frac{R^2}{v_o\theta}\right)^{1/3}\left[3.10^{-2}U_A^{1/3} + 2.10^{-2}U_B^{1/3}\right]$$

$$U_B = 80 - U_a$$

$$S = \left(\frac{R^2 80}{v_o\theta}\right)^{1/3}\left[3.10^{-2}\left(\frac{U_a}{80}\right)^{1/3} + 2.10^{-2}\left(1 - \frac{U_A}{80}\right)^{1/3}\right]$$

vamos considerar que a parede agora é diatérmica qual é o nosso equilíbrio? usando o princípio do máximo

$$\frac{\partial S}{\partial U_a} = \left(\frac{R^2 80}{v_o\theta}\right)^{1/3}\left[\frac{3.10^{-2}}{80}\frac{1}{3}\left(\frac{80}{U_a}\right)^{2/3} - \frac{2.10^{-2}}{80}\frac{1}{3}\left(1 - \frac{U_A}{80}\right)^{-2/3}\right] = 0$$

$$3\left(\frac{U_A}{80}\right)^{2/3} - 2\left(1 - \frac{U_A}{80}\right)^{2/3} = 0$$

$$\frac{3}{2}\left(\frac{U_A}{80}\right)^{2/3} = \left(1 - \frac{U_A}{80}\right)^{2/3}$$

$$U_A = \frac{1}{(3/2)^{3/2} + 1} \times 80$$

$$U_A = 28.20J$$

Solução Capítulo 2

2.2-1) Achar as equações de estado para um sistema com a equação fundamental

$$U = \left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)\frac{S}{NV}$$

temos que

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)\frac{3S^2}{NV} = T(V,N)$$

$$T(\lambda V, \lambda N) = \frac{3\lambda^2 S^2}{\lambda^2 NV}\left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right) = \frac{3S^2}{NV} = T(V,N)$$

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} = +\left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)\frac{S^3}{NV^2}$$

$$P(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = -\left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)\frac{\lambda^3 S^3}{\lambda^3 NV^2} = P(S,V,N)$$

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N} = \left(\frac{V_o\theta}{R^2}\right)\frac{(-1)S^3}{N^2V}$$

$$\mu(\lambda V, \lambda N, \lambda S) = -\left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)\frac{\lambda^3 S^3}{\lambda^3 N^2 V} = \mu(V,N,S)$$

2.2-2) Queremos achar uma função $\mu(T,V,N)$ temos pelo exercício anterior

$$\mu = -\left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)\frac{S^3}{N^2V}$$

sendo que

$$T = \frac{3S^2}{NV}\left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)$$

$$S = \sqrt{\frac{R^2}{v_o\theta}\frac{NVT}{3}}$$

$$\mu = -\left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)\frac{1}{N^2V}\frac{R^2}{v_o\theta}\frac{NVT}{3}\sqrt{\frac{R^2}{v_o\theta}\frac{NVT}{3}} = -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{R^2}{v_o\theta}\frac{VT}{N3}}$$

2.2-3) Queremos achar a pressão como função do volume e da temperatura no exercício 1 obtemos:

$$P = \left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)\frac{S^3}{NV^2} \tag{6}$$

$$T = \left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)\frac{3S^2}{NV} \tag{7}$$

isolando S em 7

$$S^2 = \left(\frac{R^2}{v_o\theta}\right)\frac{1}{3}NV^2T$$

$$S = \sqrt{\left(\frac{R^2}{v_o\theta}\right)\frac{1}{3}NVT}$$

substituindo em 6

$$P = \left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)\left(\frac{R^2}{v_o\theta}\right)\frac{1}{3}\frac{NVT}{NV^2}\sqrt{\left(\frac{R^3}{v_o\theta}\right)\frac{1}{3}NVT}$$

$$P = \frac{1}{3}\sqrt{\left(\frac{R^2}{v_o\theta}\right)\frac{1}{3}\frac{NT^3}{V}}$$

2.2-4) Primeiramente vamos achar as equações de estado para consistir com a equação fundamental

$$u = \left(\frac{\theta}{R}\right)s^2 - \left(\frac{R\theta}{v_o^2}\right)v^2$$

a temperatura

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = 2\left(\frac{\theta}{R}\right)S$$

a pressão

$$P = -\frac{\partial u}{\partial v} = 2\left(\frac{R\theta}{v_o^2}\right)\theta$$

o potencial químico

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N} = \frac{\partial (NU)}{\partial N} = u + N\frac{\partial U}{\partial N} = N\left(\frac{\partial u}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial N} + \frac{\partial u}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial N}\right)$$

como $v = V/N$ e $s = S/N$,

$$\frac{\partial v}{\partial N} = -\frac{1}{N}v\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{1}{N}S$$

$$\mu = u - ST + vP = u - 2\left[\left(\frac{\theta}{R}\right)S^2 - \left(\frac{R\theta}{v_o^2}\right)v^2\right]$$

logo $\mu = -u$

2.2-5) Queremos expressar a função μ obtida do exercício anterior como função de T e P.

$$\mu = -\left(\frac{\theta}{R}\right)S^2 + \left(\frac{R\theta}{v_o^2}\right)v^2$$

temos também que

$$T = 2\left(\frac{\theta}{R}\right)S$$

$$P = 2\left(\frac{R\theta}{v_o^2}\right)v$$

isolando S e v em T e P

$$S = \frac{1}{2}\left(\frac{R}{\theta}\right)T$$

$$v = \frac{1}{2}\left(\frac{v_o^2}{R\theta}\right)P$$

substituindo em $\mu(s, v)$

$$\mu = -\frac{1}{4}\left(\frac{R}{\theta}\right)T^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{v_o^2}{R\theta}\right)P^2$$

2.2-6) Achar as equações do estado para um sistema com a equação fundamental

$$u = \left(\frac{v_o\theta}{R}\right)\frac{s^2}{v}e^{s/R}$$

a temperatura

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \left(\frac{v_o\theta}{R}\right)\left(\frac{2s}{v}e^{s/R} + \frac{1}{R}\frac{s^2}{v}e^{s/R}\right)$$

$$T = \left(\frac{v_o\theta}{R}\right)\frac{s}{v}e^{s/R}\left(2 + \frac{s}{R}\right)$$

a pressão fica

$$P = -\frac{\partial u}{\partial v} = \left(\frac{v_o\theta}{R}\right)\frac{s^2}{v^2}e^{s/R}$$

o potencial químico

$$\mu = \frac{\partial(NU)}{\partial N} = u + N\left(\frac{\partial u}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial N} + \frac{\partial u}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial N}\right)$$

$$\mu = u - ST + vP$$

$$\mu = u - \left(\frac{v_o\theta}{R}\right)\frac{2s^2}{v}e^{s/R} - \left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)\frac{s^3}{v}e^{s/R} + \left(\frac{v_o\theta}{R}\right)\frac{s^2}{v}e^{s/R}$$

substituindo u:

$$\mu = -\left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)\frac{s^3}{v}e^{s/R}$$

2.2-7) Um sistema particular

$$u = Av^{-2}e^{s/R}$$

N moles dessa substância, inicialmente a uma temperatura T_o e pressão P_o, são expandidos com S constante até que a pressão seja $P_o/2$. Queremos achar a temperatura final

$$dU = TdS - Pdv$$

calculando as equações de estado

$$P = -\frac{\partial u}{\partial v} = 2Av^{-3}e^{s/R}$$

escrevendo a energia em função de P

$$v^{-3} = \frac{P}{2A}e^{-s/R}$$

$$v = \left(\frac{2A}{P}e^{s/R}\right)^{1/3}$$

$$u = A\left(\frac{P}{2A}e^{-s/R}\right)^{2/3}e^{s/R}$$

$$u = A\left(\frac{P}{2A}\right)^{2/3}e^{s/R}$$

a temperatura fica

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = Av^{-2}\frac{1}{R}e^{s/R}$$

logo

$$T = \frac{1}{R}u$$

$$u_f = Ae^{s_o/BR}\left(\frac{P_o}{4A}\right)^{2/3} = \left(\frac{1}{2}\right)^{2/3}Ae^{s_o/3R}\left(\frac{P_o}{2A}\right) = 0.63\mu_o$$

$$T_f = \frac{1}{R}\mu_f = 0.63\frac{1}{R}\mu_o = 0.63T_o$$

2.2-8) Mostre que para um sistema co r componentes:

$$du = TdS - Pdv + \sum_{j=1}^{r-1}(\mu_j - \mu_r)dV_j$$

onde x_j é a função molar μ_j/N
temos um sistema cuja energia interna é dada por

$$U = U(V, P, N_1, \ldots, N_r)$$

temos por definição que $u = U/N$
logo

$$du = \frac{1}{N}du - \frac{1}{N^2}dN$$

$$du = TdS - Pdv + \sum_{j=1}^{r}\mu_j dN_j$$

dividindo po N

$$\frac{dN}{U} = \frac{TdS}{N} - \frac{PdV}{N} + \sum_{j=1}^{r}\mu_j\frac{dN_j}{N}$$

$$s = \frac{S}{N}$$

$$ds = \frac{ds}{N} - \frac{1}{N^2}dN$$

$$ds = Nds + \frac{1}{N}dN$$

$$v = \frac{V}{N}$$

$$dv = \frac{dV}{N} - \frac{1}{N^2}dN$$

$$dV = NdV + \frac{1}{N}dN$$

$$du = TNds + \frac{T}{N} - PNdv - \frac{P}{N}dN + \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j$$

$$x_j = \frac{N_j}{N}$$

$$dx_j = \frac{dN_j}{N} - \frac{1}{N_2}dN$$

2.2-9) Queremos mostrar que se em um subsistema simples de um único componente
$PV^k = c$ processo adiabático
onde c é uma constante, a energia é

$$U = \frac{1}{K-1}PV + N_f\left(\frac{PV^k}{N^k}\right)$$

temos que $PV^k = g(s)$ pois PV^k deve depender de s, logo

$$\frac{\partial U}{\partial v} = -g(s)V^{-k}$$

mas

$$du = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)dV$$

integrando

$$U = \frac{-g(s)V^{-k+1}}{-k+1} + f(s) = \frac{g(s)V^{-k+1}}{k-1} + f(s)$$

usando que $g(s) = PV^k$

$$N = \frac{PV}{K-1} + f(s) = \frac{PV}{K-1} + F_f(PV^k) = \frac{PV}{K-1} + N_f\left(\frac{PV^k}{N^k}\right)$$

2.3-1) Queremos achar as equações de estado na representação de entropia para a equação fundamental:

$$u = \left(\frac{v_o^{1/2}\theta}{R^{3/2}}\right)\frac{S^{3/2}}{U^{1/2}}$$

primeiramente vamos escrever a equação fundamental na representação de entropia

$$u^{2/5} = \left(\frac{v_o^{1/2}\theta}{R^{3/2}}\right)^{2/5} \frac{S}{U^{1/5}}$$

$$S = \left(\frac{R^{3/5}}{v_o^{1/5}\theta^{2/5}}\right) u^{2/5} U^{1/5}$$

assim as equações de estado ficam

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} = \left(\frac{R^{3/5}}{v_o^{1/5}\theta^{2/5}}\right) \frac{2}{5} u^{-3/5} v^{1/5} = \frac{1}{s}\left(\frac{R^{3/5}}{v_o^{1/5}\theta^{2/5}}\right) u^{2/5} v^{-1/5}$$

calculando

$$S = NS\left(\frac{V}{N}, \frac{U}{N}\right) = \left(\frac{R^{3/5}}{v_o^{1/5}\theta^{2/5}}\right) \frac{N^{2/5} V 1/5}{N^{2/5} N^{1/5}} N$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\mu}{T} = \frac{2}{5}\left(\frac{R^{3/5}}{v_o^{1/5}\theta^{2/5}}\right) u^{2/5} v^{1/5}$$

2.3-2) Desenhar um gráfico de $T(v)$ onde $P = cte$, no exercício anterior temos

$$\frac{1}{T} = \frac{2}{5}\left(\frac{R^{3/5}}{v_o^{1/5}\theta^{2/5}}\right) \frac{v^{1/5}}{u^{3/5}} \tag{8}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{1}{5}\left(\frac{R^{3/5}}{v_o^{1/5}\theta^{2/5}}\right) \frac{u^{2/5}}{v^{4/5}} \tag{9}$$

queremos eliminar u da segunda equação para isso isolamos u em 9

$$u^{1/5} = \left[\frac{2T}{5}\left(\frac{R^{3/5}}{v_o^{1/5}\theta^{2/5}}\right) v^{1/5}\right]^{1/3}$$

$$T = 5P\left(\frac{v_o^{1/5}\theta^{2/5}}{R^{3/5}}\right) v^{4/5} \left[\frac{2T}{5}\left(\frac{R^{3/5}}{v_o^{1/5}\theta^{2/5}}\right) v^{1/5}\right]^{-2/3}$$

$$T^{5/3} = P5\left(\frac{v_o^{1/5}\theta^{2/5}}{R^{3/5}}\right) v^{4/5} \left[\frac{2T}{5}\left(\frac{R^{3/5}}{v_o^{1/5}\theta^{2/5}}\right) v^{1/5}\right]^{-2/3}$$

$$T = K(P)(v^{4/5})^{3/5}(v^{4/5})^{-2/5} = K(P)v^{1/5}$$

2.3-3)

$$u = \left(\frac{\theta}{R}\right) s^2 e^{-v^2/v_o^2}$$

queremos achar as equações de estado para a equação fundamental acima, faremos isto na representação da entropia:

$$S = \left[\frac{R}{\theta} u e^{v^2/v_o^2}\right]^{1/2} = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} e^{(1/2)v^2/v_o^2}$$

derivando

$$F_o = \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{\alpha}\left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} u^{-1/2} e^{(1/2)v^2/v_o^2}$$

$$F_1 = \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} u^{1/2}\frac{v}{v_o^2} e^{(1/2)v^2/v_o^2}$$

$$S = N_s\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}\right) N \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} \frac{u^{1/2}}{N^{1/2}} e^{(1/2)v^2/N^2 v_o^2} = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} (NU)^{1/2} e^{(1/2)v^2/(NV)^2}$$

calculando

$$\frac{\partial S}{\partial N}$$

$$F_2 = -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2}\frac{1}{\alpha}\left(\frac{U}{N}\right)^{1/2} e^{(1/2)v^2/(NV_o)^2} - \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2}\frac{(NU)^{1/2}V^2}{N^3 v_o^2} e^{(1/2)V^2/N^2 v_o^2}$$

2.3-4) Temos a seguinte equação fundamental

$$S = AU^n V^m N^r$$

queremos saber para qual valores de m,n e r,s obedece os postulados da termodinâmica e impor que P cresce com U/V a N constante
postulado 3

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

$$A(\lambda U)^n(\lambda V^m)(\lambda N)^v = \lambda^{m+n+r} S(U,V,N)$$

logo $m+n+r=1$
queremos também que

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \frac{1}{\partial S/\partial U} = \frac{1}{A}\frac{1}{nU^{n-1}V^m N^r} n > 0$$

e também

$$P = T\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{\partial S/\partial U}\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{mAU^nV^{m-1}N^r}{nAU^{n-1}V^mNr} = \left(\frac{m}{n}\right)\frac{U}{V}$$

logo $m=n$

2.3-5) Queremos achar os três equações do estado para o sistema com a relação fundamental

$$\frac{S}{R} = \frac{UV}{N} - \frac{N^3}{UV}$$

$$F_o = \frac{\partial S}{\partial U} = R\left(\frac{V}{N} + \frac{N^3}{U^2V}\right) = \frac{1}{T}$$

$$F_1 = \frac{\partial S}{\partial V} = R\left(\frac{U}{N} + \frac{N^3}{UV^2}\right)$$

$$F_2 = \frac{\partial S}{\partial N} = R\left(\frac{-UV}{N^2} - \frac{3N^2}{UV}\right)$$

a) mostrar que F_o, F_1 e F_2 são homogêneas de ordem zero

$$F_o = R\left(\frac{\lambda V}{\lambda N} + \frac{\lambda^3 N^3}{\lambda^3 U^2 V}\right) = R\left(\frac{V}{N} + \frac{N^3}{U^2V}\right)$$

$$F_1(\lambda V, \lambda N, \lambda U) = R\left(\frac{\lambda U}{\lambda N} + \frac{\lambda^3 N^3}{\lambda U \lambda^2 V^2}\right) = F_1(U,V,N)$$

$$F_2 = -R\left(\frac{\lambda^2 UV}{\lambda^2 N^2} + \frac{3\lambda^2 N^2}{\lambda U \lambda V}\right) = -R\left(\frac{UV}{N^2} + \frac{3N^2}{UV}\right)$$

b) Mostrar que a temperatura é intrisicamente positiva

$$F_o = \frac{1}{T} = R\left(\frac{V}{N} + fracN^3U^2V\right)$$

$$T = \frac{1}{R}\left(\frac{V}{N} + \frac{N^3}{U^2V}\right)^{-1}$$

se $R > 0$, $T > 0$ pois as quantidades V, N são positivas (U pode ser negativo mais como estão elevado ao quadrado este não influência

c) Achar a equação de estado mecânico $P(T, v)$

$$\frac{P}{T} = R\left(\frac{U}{N} + \frac{N^3}{UV^2}\right) \tag{10}$$

e

$$T = \frac{1}{R}\left(\frac{V}{N} + \frac{N^3}{U^2V}\right)^{-1} \tag{11}$$

isolando U na equação 11

$$\frac{1}{T}\frac{1}{R} = \left(\frac{V}{N} + \frac{N^3}{U^2V}\right)$$

$$\frac{1}{RT} - \frac{V}{N} = \frac{N^3}{U^2V}$$

$$\frac{1}{RT} - v = \frac{N^2}{U^2v}$$

$$\frac{N}{U} = \left[\frac{v}{RT} - v^2\right]^{1/2}$$

$$P = TR\left[\left(\frac{v}{RT} - v^2\right)^{-1/2} + \frac{1}{v^2}\left(\frac{v}{RT} - v^2\right)^{1/2}\right]$$

$$P = TR\left[\left(\frac{1}{vRT} - 1\right)^{-1/2}\frac{1}{v} + \frac{1}{v}\left(\frac{1}{vRT} - 1\right)^{1/2}\right]$$

$$P = \frac{TR}{V}\left[\left(\frac{1}{vRT} - 1\right)^{-1/2} + \left(\frac{1}{vRT} - 1\right)^{1/2}\right]$$

2.6-3) Dois sistemas particulares tem a seguinte equação de estado

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{3}{2}R\frac{N^{(1)}}{U(1)}$$

$$\frac{1}{T^{(2)}} = \frac{5}{2}R\frac{N^{(2)}}{U^{(2)}}$$

como vimos se esse sistema for separado por uma parede diatérmica, atingirá o equilíbrio quando

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}$$

logo

$$\frac{3}{2}R\frac{N^{(1)}}{U^{(1)}} = \frac{5}{2}R\frac{N^{(2)}}{U^{(2)}}$$

usando que $N^{(1)} = 2$ e $N^{(2)} = 3$

$$6U^{(2)} = 15U^{(1)}$$

$$2U^{(2)} = 5U^{(1)}$$

também sabemos que $U^{(1)} + U^{(2)} = 2.5 \times 10^3 J$
logo

$$2U^{(1)} + 5U^{(1)} = 5 \times 10^3 J$$

$$U^{(1)} = \frac{5}{7} \times 10^3 J = 714.3J$$

2.6-4) Temos o mesmo sistema anterior porém agora
$U^{(1)} = 2$, $N^{(2)} = 3$, $T^{(1)} = 250K$ e $T^{(2)} = 350K$

$$U^{(1)} = \frac{3}{2}RN^{(1)}T^{(1)} = \frac{3}{2} \times 8.314 \times 2 \times 250 = 6.24 \times 10^3 J$$

$$U^{(2)} = \frac{5}{2} R N^{(2)} T^{(2)} \frac{5}{2} \times 8.314 \times 3 \times 350 = 21.9 \times 10^3 J$$

$$U^{(1)} + U^{(2)} = 28.14 \times 10^3 J$$

como vimos

$$2U^{(1)} + 5U^{(1)} = 56.28 \times 10^3$$

$$U^{(1)} = 8.04 \times 10^3 J$$

$$U^{(2)} = 20.1 \times 10^3 J$$

$$T^{(1)} = \left[\frac{3}{2} \times 8.314 \times \frac{2}{8.04 \times 10^3} \right]^{-1} = 322.3 K$$

2.7-1) Temos três cilindros encaixados e quatro pistões
os cilindros são conectados por barra diatérmicas condutoras de calor

$$\delta V = \delta l A$$

$$-3\delta V_1 = \delta V_s$$

$$2\delta V_3 = -3\delta V_2$$

$$-6V_1 = -3V_2$$

sabemos que $U_1 + U_2 + U_3 = C$, aplicando $dS = 0$

$$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{1}{T_3} dU_s + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{P_2}{T_2} dV_2 + \frac{P_3}{T_3} dV_3 = 0$$

como $dU_s = -dN_1 - dN_2$

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) dV_1 + \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) dN_3 + \left(\frac{P_1}{T_1} + \frac{2P_2}{T_1} - \frac{3P_3}{T_3} \right) dV_1$$

logo $T_1 = T_2 = T_3$ $P_1 + 2P_2 - 3P_3 = 0$

2.7-2) Dois sistemas particulares tem a seguinte equação de estado

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{3}{2}R\frac{N^{(1)}}{U^{(1)}}$$

$$\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} = R\frac{N^{(1)}}{V^{(1)}}$$

e

$$\frac{1}{T^{(2)}} = \frac{5}{2}R\frac{N^{(2)}}{U^{(2)}}$$

$$\frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} = R\frac{N^{(2)}}{V^{(2)}}$$

ambos estão num cilindro separados por um pistão, sendo que

$$N^{(1)} = 0.5$$

$$N^{(2)} = 0.75$$

$$T^{(1)} = 200K$$

$$T^{(3)} = 300K$$

$$V^{(1)} + V^{(2)} = 20l$$

$$U^{(1)} + U^{(2)} = C$$

usando que $dS = 0$

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU^{(1)} + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) dV^{(1)}$$

calculando $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$

$$U^{(1)} = \frac{3}{2}RN^{(1)}T^{(1)} = \frac{3}{2}(8.314) \times 0.5 \times 200 = 1.25 \times 10^3 J = 1.3 \times 10^3 J$$

$$U^{(2)} = \frac{5}{2}RN^{(2)}T^{(2)} = \frac{5}{2} \times (8.314) \times 0.75 \times 300 = 4.68 \times 10^3 J = 4.7 \times 10^3 J$$

$$U^{(1)} + U^{(2)} = 6 \times 10^3 J$$

tiramos que $T^{(1)} = T^{(2)}$ no equilíbrio

$$\frac{3}{2}R\frac{N^{(1)}}{U^{(1)}} = \frac{5}{2}R\frac{N^{(2)}}{U^{(2)}}$$

$$U^{(2)} = \frac{N^{(2)}}{N^{(1)}}\frac{5}{3}U^{(1)} = 2.5U^{(1)}$$

$$3.5U^{(1)} = 6.0 \times 10^3 J$$

$$U^{(1)} = 1.7 \times 10^3 J$$

$$U^{(2)} = 4.3 \times 10^3 J$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\frac{RN^{(1)}}{V^{(1)}} = \frac{RN^{(2)}}{V^{(2)}}$$

$$V^{(2)} = \frac{N^{(2)}}{N^{(1)}}V^{(1)}$$

$$V^{(2)} = 1.5V^{(1)}$$

$$V^{(1)} + 1.5V^{(1)} = 20$$

$$V^{(1)} = 8l$$

$$V^{(2)} = 12l$$

2.7-3) O problema hipotetico de equilíbrio em sistema composto fechado com uma parede adiabática movél em problema indeterminado aplicando o princípio $dS = 0$

$$dS = \frac{1}{T_1}dU^{(1)} + \frac{1}{T_2}dU^{(2)} + \frac{P_1}{T_1}dV_1 + \frac{P_2}{T_2}dV_2 = 0$$

temos que $dU = dQ - PdV$
mas como $dQ = 0$ então $-dU = -PdV$

$$dU_1 = -P_1 dV_1$$

$$dU_2 = -P_2 dV_2$$

as energias internas devem se conservar pois o sistema é fechado

$$dU_1 = -dU_2$$

$$-PdV_1 = P_2 dV_2$$

mas

$$dV_1 = -dV_2$$

$$P_1 = P_2$$

2.8-1) A equação fundamental para um tipo particular do sistema de dois componentes é

$$S = NA + NR\ln\left(\frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}}\right) + N_1 R\ln\left(\frac{N_1}{N}\right) - N_2 R\ln\left(\frac{N_2}{N}\right)$$

$$N = N_1 + N_2$$

dividindo o sistema em duas camadas de igual volume separadas por uma membrana diatérmica e permeável a N_1. Primeiramente vamos encontrar as equaçòes de estado

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{3}{2} N \frac{R}{U}$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{NR}{Y}$$

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = A + Rln\left(\frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}}\right) - \frac{5}{2}R - Rln\left(\frac{N_1}{N}\right) - R = -\frac{\mu_1}{T}$$

vamos calcular U para cada sistema

$$N_1^{(1)} = 0.5$$

$$N_2^{(1)} = 0.75$$

$$V_1^{(1)} = 5l$$

$$T^{(1)} = 300K$$

$$N_1^{(2)} = 1$$

$$N_2^{(2)} = 0.5l$$

$$T_2^{(2)} = 250$$

$$U_1^{(1)} = 4676J$$

$$U^{(2)} = 4676J$$

$$U^{(1)} + U^{(2)} = 9352J = U$$

como vimos o sistema atinge o equilíbrio com:

$$T_1 = T_2$$

$$\frac{3}{2}\frac{N^{(1)}}{U^{(1)}}R = \frac{3}{2}\frac{N^{(2)}}{U^{(2)}}$$

$$\frac{N^{(1)}}{U^{(1)}} = \frac{N^{(2)}}{U^{(2)}}$$

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$$

$$ln\left(\frac{U_{(1)}^{3/2}V^{(1)}}{N_{(1)}^{3/2}N_1^{(1)}}\right) = ln\left(\frac{U^{(2)3/2}V^{(2)}}{N_{(2)}^{3/2}N_1^{(1)}}\right)$$

$$\frac{V^{(1)}}{N_1^{(1)}} = \frac{V^{(2)}}{N_1^{(2)}}$$

$$N_1^{(1)} = N_2^{(2)}$$

$$\frac{N_1^{(1)} + N_2^{(1)}}{U^{(1)}} = \frac{N_1^{(2)} + N_2^{(2)}}{U^{(2)}}$$

$$\frac{N_1^{(2)} + N_2^{(1)}}{U^{(2)}}$$

$$\frac{N_1^{(1)} + 0.75}{U^{(1)}} = \frac{N_1^{(1)} + 0.5}{U^{(2)}}$$

$$N_1^{(1)} + N_2^{(1)} = 1.5$$

$$N^{(1)} = 0.75$$

$$\frac{1.5}{U^{(1)}} = \frac{1.25}{U^{(2)}}$$

$$U^{(2)} = 0.833\ldots U^{(1)}$$

$$T = 272.7$$

Solução capítulo 3

3.2-1) Achar a relação entre T, P e μ para o sistema com a equação fundamental

$$U = \left(\frac{v_o^2}{R^3}\right)\frac{S^4}{NV^2}$$

como vimos pela relação de Gibbs-Puhen

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T = \left(\frac{v_o^2\theta}{R^3}\right)\frac{4S^3}{NV^2} = \frac{4S^3}{v^2}$$

$$-\frac{\partial U}{\partial V} = P = \left(\frac{v_o^2\theta}{R^3}\right)\frac{2S^4}{NV^3} = \left(\frac{v_o^2\theta}{R^3}\right)\frac{2S^4}{v^3}$$

$$\frac{\partial U}{\partial N} = \mu = -\left(\frac{v_o^2\theta}{R^3}\right)\frac{S^4}{N^2V^2} = -\left(\frac{{}_o^2\theta}{R^3}\right)\frac{S^4}{v^2}$$

$$N = \frac{4S^3}{TV^2}$$

3.3-1) Um sistema particular obedece a duas equações de estado

$$T = \frac{As^3}{v^2}$$

$$P = \frac{Ss^3}{v^2}$$

a) achar $\mu(s, v)$ e a equação fundamental segundo a relação de Gibbs -Puhen

$$d\mu = -SdT + vdP$$

$$dT = \frac{\partial T}{\partial S}dS + \frac{\partial T}{\partial v}dv = \frac{\delta A_s}{v} + \frac{3As^2}{v^2}dv$$

$$dP = \frac{\partial P}{\partial S}dS + \frac{\partial P}{\partial v}dv = \frac{3As^2}{v^2}ds - \frac{2As^3}{v^3}dv$$

$$d\mu = -\frac{6As^2}{v}ds + \frac{\partial P}{\partial v}dv = \frac{3As^2}{v^2}ds - \frac{2As^2}{v^3}dv$$

$$d\mu = -\frac{6As^2}{v}ds + \frac{3As^3}{v^2}dv + \frac{3As^2}{v}ds - \frac{2As^3}{v^2}dv$$

$$d\mu = -\frac{3As^2}{v}ds + \frac{As^3}{v^2}dv - \frac{s^3}{v} + \frac{-s^3}{v} = d - \left(\frac{2s^3}{v}\right)$$

$$d\mu = -Ad\left(\frac{s^3}{v}\right)$$

$$\mu = \frac{-As^3}{v} + \mu_o$$

segundo arelação de euler

$$u = Ts - PV + \mu$$

$$u = \frac{3As^3}{v} + \frac{As^3}{v} - \frac{As^5}{v} + \mu_o$$

$$u = \frac{As^3}{v} + \mu_o$$

$$U = \frac{AS^3}{NV} + N\mu_o$$

b)

$$dU = Tds - Pdv$$

$$dU = \frac{3As^2}{v}ds - \frac{As^3}{v^2}dv$$

$$dU = Ad\left(\frac{s^3}{v}\right)$$

$$u = \frac{As^3}{v} + \mu_o$$

$$U = \frac{AS^3}{NV} + N\mu_o$$

3.4-3) Temos dois moles de um gás ideal monoatômico que estão a 0^oC e num volume de $45l$. O gás é expandido adiabaticamente até a nova temperatura de -50^oC.
como $dQ = 0$

$$dU = -PdV$$

$$du = -Pdv$$

sendo

$$P = \frac{NRT}{V} = \frac{RT}{v}$$

e

$$C = cNRT$$

$$T = \frac{U}{CNR} = \frac{u}{cR}$$

$$P = \frac{R}{v}\frac{u}{cR} = \frac{u}{vc}$$

$$du = -\frac{u}{cv}dv$$

$$\frac{du}{u} = -\frac{1}{cv}v$$

$$ln\frac{u}{u_o} = \frac{lnv^{-c}}{v_o^{-c}}$$

$$uv^c = k$$

$$uv^{3/2} = k$$

$$P = 0.1mP_a$$

$$K = 152.2$$

$$U_f = 51l$$

Solução capítulo 4

4.1-1) Temos um mol de gás ideal e um mol de fluido de Van Der Waals com $c = 3/2$ estão contidos em recipientes separados com volume fixo V_1 e V_2 sendo as temperaturas T_1 e T_2, desejamos levar o gás ideal a uma temperatura T, mantendo a energia total constante

a) Qual é a temperatura final do fluido de Van Der Waals

A energia do gás ideal é dado por

$$\frac{3}{2}RT$$

a energia do fluido de Van Der Waals

$$u = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{v}$$

a energia total será então

$$u_1 + u_2 = \frac{3}{2}R(T_1 + T_2) - \frac{a}{v_2}$$

se a energia deve permanecer constante então

$$\frac{3}{2}R(T_f + T) - \frac{a}{v_2} = \frac{3}{2}R(T_1 + T_2) - \frac{a}{v_2}$$

$$T_f = T_1 + T_2 - T$$

quais as restrições nos parâmetros $(T_1, T_2, a, b, v_1, v_2)$ para que seja possível projetar um motor que realize essa transformação?
Para que este processo seja possível então $\Delta S \geq 0$ e como $S = S^{(1)} + S^{(2)}$ a entropia total do sistema fica:

$$S = cRln\frac{T_1}{T_o} + Rln\frac{v_1}{v_o}\left[(v_2 - b)(cRT_2)^c\right] + S_o$$

calculando a variação da entropia

$$\Delta S = cRln\frac{T}{T_1} + Rln\left[\frac{(v_2 - b)}{(v_2 - b)}\left(\frac{cRT_f}{cRT_2}\right)^c\right]$$

$$\Delta S = \frac{3}{2}Rln\left(\frac{T}{T_f}\frac{T_f}{T_2}\right)$$

logo para que o processo seja possível

$$TT_f > T_1T_2$$

$$T(T_1 + T_2 - T) > T_1T_2$$

$$TT_1 + TT_2 - T^2 > T_1T_2$$

4.1-2) Temos uma faixa elástica (Rubber Band) inicialmente a temperatura T_B e comprimento L_B. Um mol monoatômico de gás ideal está inicialmente a temperatura T_Ge volume V_G. O gás ideal, mantido a V_G, é aquecido até T_G. A energia requerida deve ser preenchida totalmente pela faixa elástica. O comprimento da faixa precisa ser alterado permanece veradade, mas o coeficiente de performae do refrigerador é aa taxa de calor removida $-dQ_c$ sobre o trabalho realizado

$$E_r = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

o coeficiente de performace do aquecedor (função oposta ao refrigerador) é a taxa de calor entregue ao sistema quente por trabalho extraido da fonte RWS

$$E_p = \frac{dQ}{-dW_{RWS}}$$

4.1-3)Vamos supor que do sistema com capacidades térmicas

$$C(T) = DT^n$$

com $n > 0$

a) Achar as relações $U(T)$ e $S(T)$

Primeiro voltemos a definição de calor específico

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = DT^n$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} = DT^{n-1}$$

$$dS = -\frac{\partial S}{\partial T}\partial T$$

Nosso sistema se encontra com volume constante e número de moles constantes ($dV = 0, dN = 0$)

Escrevendo S da forma, mais geral, $S(T, V, N)$ então

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T}dT + \frac{\partial S}{\partial V}dV + \frac{\partial S}{\partial N}dN = 0$$

logo

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T}dT$$

logo

$$S - S_o = \int DT^{n-1} = \frac{DT^N}{N}$$

$$S = S_o + \frac{DT^n}{n}$$

como $dU = TdS = T\frac{\partial S}{\partial T}dT$

$$U = U_o + D\int T^n dT = U_o + \frac{DT^{n+1}}{n+1}$$

vamos encontar a equação fundamental do sistema: $U(S, V, N)$, usando a relação de Gibbs-Duhen:

$$U = TS$$

invertendo

$$S(T) \rightarrow T = \left[n\frac{(S - S_o)}{D}\right]^{1/n}$$

$$U = \left[\frac{n(S - S_o)}{D}\right]^{1/n}$$

para V e N constantes

b) Se as temperaturas iniciais forem T_{10} e T_{20} qual é o trabalho máximo? Os sistemas se encontrarão no final há uma mesma temperatura T_f

$$\Delta U = D\frac{\left[2(t_f)^{N+1} - T_{10}^{n+1} - T_{20}^{n+1}\right]}{n+1}$$

o trabalho será

$$w = -\Delta U = \frac{D}{n+1}\left[(T_{10})^{n+1} + (T_{20})^{n+1} - 2(T_f)^{n+1}\right]$$

logo quanto menor T_f maior será o trabalho, vamos encontrar agora menor valor T_f. Para que a variação na entropia seja positiva

$$\Delta S = \frac{D}{n}\left[2T_f^n - T_{10}^n - T_{20}^n\right] \geq 0$$

logo

$$2T_f^n \geq T_{10}^n + T_{20}6n$$

Se $n = 2$ o menor trabalho é

$$T_f^2 = \frac{T_{10}^2 + T_{20}^2}{2}$$

$$T_f = \frac{1}{\sqrt{2}}(T_{10}^2 + T_{20}^2)^{1/2}$$

$$w = \frac{D}{3}\left[T_{10}^3 + T_{20}^3 - \frac{1}{\sqrt{2}}(T_{10}^2 + T_{20}^2)^{3/2}\right]$$

4.2-2) Considere um gás ideal em um cilindro com um pistão, ambos adiabáticos. O sistema está inicialmente em equilíbrio, mas a pressão externa é vagarozamente dimínuida. A troca de energia do gás na expansão resultante dV é $dU = -PdV$. Queremos mostrar que $dS = 0$

$$S = NS_o + NRln\left[\left(\frac{U}{U_o}^c\right)\left(\frac{V}{V_o}\right)\left(\frac{N}{N_o}\right)^{-(c+1)}\right]$$

calculando a diferencial

$$U = cNRTln(x^n k)\frac{1}{kx^n}knx^{n-1}$$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U}dU + \frac{\partial S}{\partial V}dV + \frac{\partial S}{\partial N}dN$$

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{NRc}{U}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{NR}{V}$$

$$dN = 0$$

$$dS = c\frac{NR}{u}dU + \frac{NR}{Y}dY$$

usando que $dU = -PdV$

$$dS = NR\left(\frac{1}{v} - \frac{cP}{U}\right)dV$$

$$\frac{P}{U} = \frac{NRT}{V}\frac{1}{cNRT}4 = \frac{1}{cV}$$

$$dS = NR\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V}\right)dV = 0$$

4.2-3) Um gás monoatômico ideal é permitido expandir linearmente de $V+dV$ se um gás expande livremente sua energia interna é conservada $dU = 0$ então

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U}dU + \frac{\partial S}{\partial V}dV + \frac{\partial S}{\partial N}dN = \frac{\partial S}{\partial V}dV$$

mas $\frac{\partial S}{\partial V}$ = para um gás ideal momoatômico

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{NR}{V}$$

logo

$$dS = \frac{NR}{V}dV$$

Um processo real pode ser aproximado por um processo quase-estático se este é monoticamente decrescente na entropia. O caso limite $\Delta S = 0$ é chamado de processo reversível.

4.2-4) Em um intervalo de temperatura de interesse o sistema obedece a equação

$$T = \frac{Av^2}{S}$$

$$P = -2Avln\left(\frac{S}{S_o}\right)$$

o sistema realiza uma expansão livre de v_o até v_{of}. Queremos achar T_f sabendo que T_o é a temperatura inicial. A energia interna pode ser encontrada usando a reação de euler:

$$U = TS - PV$$

$$u = Ts - Pv = Av^2 + 2Av^2ln\left(\frac{S}{S_o}\right)$$

a energia é conservada logo,

$$Av_o^2\left(1+ln\left(\frac{S_o^{`}}{S_o}\right)\right)=Av_f^2\left(1+ln\left(\frac{S_f}{S_o}\right)\right)$$

$$S_o^{`}=\frac{Av_o^2}{T_o}$$

$$S_f=\frac{Av_f^2}{T_f}$$

$$Av_o^2\left[1+ln\left(\frac{Av_o^2}{T_oS_o}\right)\right]=Av_f^2\left[1-ln\left(\frac{Av_f^2}{T_fS_o}\right)\right]$$

$$\left(\frac{v_o}{v_f}\right)^2\left[1+ln\left(\frac{Av_o^2}{T_oS_o}\right)\right]=\left[1-ln\left(\frac{Av_f^2}{T_fS_o}\right)\right]$$

$$\left(\frac{v_o}{v_f}\right)^2+\left(\frac{v_o}{v_f}\right)^2ln\left(\frac{Av_o^2}{T_oS_o}\right)-1-ln\left(\frac{Av_f^2}{S_o}\right)=ln(T_f)$$

$$T_f=\frac{e^{+\left(v_o/v_f\right)\right)^2}\left[1+ln\left(Av_o^2/T_oS_o\right)\right]S_o}{Av_f^2e}$$

4.3-1) Temos o seguinte sistema com um cilindro de comprimento L dividido em duas camaras de comprimento $L/2$ a primeira camâra contém uma mola (K) que liga o fim do cilindro ao pistão, esta camâra também contém N moles de gás monoatômico. Queremos o volume e a temperatura quando o equilíbrio é atingido.
Atingiremos um equilíbrio quando a pressão feita pelo gás se iguala a realizada pela mola

$$P_{mola}=\frac{F}{A}=\frac{K\left(L/2-K\right)}{A}$$

o volume inicial do gás é

$$V_o=\frac{A_oL}{2}$$

o volume final $V_f = AX$
logo a pressão exercida pela mola em função do parÂmetro extensivo V será

$$P = \frac{K\left(V_o - V\right)}{A^2}$$

a energia interna sofrerá uma variação dada por

$$dU = \frac{-K\left(V_o - V\right)dV}{A^2}$$

integrando a energia ΔU será dada por

$$\int_{U_o}^{U} dU = + \int_{V_o}^{V} \frac{K\left(V_o - V\right)}{A^2} dV = \frac{-K\left(V_o - V\right)^2}{A^2}$$

$$U_f - U_o = \frac{-K\left(V_o - V\right)^2}{A^2}$$

para um gás monoatômico

$$U = \frac{3}{2} NRT$$

$$\frac{3}{2} NR(T_f - T_o) = \frac{-K(V_o - V)^2}{A^2}$$

temos uma equação e duas incógnitas, outra pode ser obtida impondo o equlíbrio mecânico

$$\frac{-K(V_o - V)}{A^2} = \frac{\partial U}{\partial V} = \frac{NRT_f}{V}$$

logo

$$\frac{K\left(V - V_o\right)}{A^2} = \frac{NRT_f}{V}$$

$$T_f = \frac{K}{A^2} \frac{V\left(V - V_o\right)}{NR}$$

$$\frac{3}{2} NR \left[\frac{K}{A^2} \frac{V\left(V - V_o\right)}{NR} - T_o\right] = \frac{-K\left(V - V_o\right)^2}{A^2}$$

$$\frac{3}{2}V\left(V-V_o\right)-\frac{3}{2}\frac{A^2}{K}NRT_o=-\left(V_o-V\right)^2$$

4.4-1) Dois corpos tem capacidades térmicas

$$C=A+BT$$

$$A=8J/K$$

$$B=2.10^{-2}J/K^2$$

se esses dois corpos estão em uma temperatura inicial de $T_{10}=400K$ e $T_{20}=200K$. Qual é a temperatura final e a variação na entropia?
Da conservação da enegia temos que:

$$\Delta U=\int_{T_{10}}^{T_f}\left(A+BT\right)dT+\int_{T_{20}}^{T_f}A+BTdT=0$$

$$A(T_f-T_{10})+\frac{B}{2}(T_f^2-T_{10}^2)+A(T_f-T_{20})+\frac{B}{2}(T_f^2-T_{20}^2)=0$$

$$2AT_f+BT_f^2=A(T_{10}+T_{20})+\frac{B}{2}(T_f^2-T_{20}^2)=0$$

$$2AT_f+BT_f^2=A(T_{10}+T_{20})+\frac{B}{2}(T_{20}^2+T_{10}^2)$$

substituindo os valores

$$16T_f+20.10^{-2}T_f^2-6800=0$$

$$T_f=\frac{-16+\sqrt{16^2+4.2\times10^{-2}\times6800}}{4.10^{-2}}=307K$$

a mudança na entropia será:

$$\Delta S=\int_{T_{10}}^{T_f}\frac{\left(A+BT_1\right)}{T_1}dT_1+\int_{T_{20}}^{T_f}\frac{\left(A+BT_2\right)}{T_2}dT_2$$

$$\Delta S = Aln\left(\frac{T_f}{T_{10}}\right) + B(T_f - T_{10}) + Aln\left(\frac{T_f}{T_{20}}\right) + B(T_f - T_{20})$$

$$\Delta S = 8ln\left(\frac{307}{400}\right) + 2.10^{-2}(307 - 400) + 8ln\left(\frac{307}{200}\right) + 2.10^{-2}(307 \times 200)$$

$$\Delta S = 1.59J/K$$

4.2-2) Imagine um terceiro corpo com capacidade calorífica

$$c_3 = BT$$

separando o corpo 1 do 2. Qual deve ser a temperatura inicial do corpo 3 para que o corpo 2 volte a ter a mesma temperatura

$$\int_{307}^{200}(A + BT)dT_2 = -\int_{T_{20}}^{200} BT$$

4.4-3) Queremos provar que a entropia (variação) é intrisicamente positiva em

$$\Delta S = c_1 ln\left(\frac{T_f}{T_{10}}\right) + c_2 ln\left(\frac{T_f}{T_{20}}\right)$$

$$T_f = \frac{{}_1T_{10} + c_2T_{20}}{c_1 + c_2}$$

$$\Delta S = c_1 ln\left[\frac{c_1T_{10} + c_2T_{20}}{c_1T_{10} + c_2T_{10}}\right] + c_2 ln\left[\frac{c_1T_{10} + c_2T_{20}}{c_1T_{20} + c_2T_{20}}\right]$$

$$\Delta S = c_1 ln\left[c_1T_{10} + c_2T_{20}\right] = c_1 ln\left[c_1T_{10} + c_2T_{10}\right] + c_2 ln\left[c_1T_{10} + c_2T_{20}\right] - c_2 ln\left[c_1T_{20} + c_2T_{20}\right]$$

$$\Delta S = (c_1 + c_2)ln[c_1T_{10} + c_2T_{20}] - (c_1 + c_2)[ln(c_1 + c_2)] - c_1 ln(T_{10}) - c_2 ln(T_{20})$$

$$\Delta S = (c_1 + c_2)ln\left[\frac{c_1T_{10} + c_2T_{20}}{c_1 + c_2}\right] - c_1 ln(T_{10}) - c_2 ln(T_{20})$$

$$\Delta S = ln\left[\left(\frac{c_1T_{10}+c_2T_{20}}{c_1+c_2}\right)^{c_1+c_2}\frac{1}{T_{10}^{c_1}T_{20}^{c_2}}\right]$$

$$\left(\frac{c_1T_{10}+c_2T_{20}}{c_1+c_2}\right)^{c_1+c_2}\frac{1}{T_{10}^{c_1}T_{20}^{c_2}} \geq 1$$

$$(c_1T_{10}+c_2T_{20})^{c_1+c_2} \geq (c_1+c_2)^{c_1}\,T_{10}^{c_1}\,(c_1+c_2)^{c_2}\,T_{20}^{c_2}$$

4.4-4)

$$U = \int_{T_{10}}^{T} cdT + \int_{T_{20}}^{T} cdT = 0$$

$$U = c(T-T_{10}) + c(T-T_{10}) = 0$$

$$c(T-T_{10}) = -c(T-T_{10})$$

$$T = \frac{T_{10}+T_{20}}{2}$$

4.4-5) Em um intervalo de temperatura a capacidade térmica é

$$c = \frac{A}{T}$$

a) Qual é a dependência da energia, o volume constante, para este sistema?

$$\int_{U_o}^{U} dU = \int_{T_o}^{T} \frac{A}{T}dT$$

$$U = U_o + Aln\left(\frac{T}{T_o}\right)$$

b) Se dois sistemas, com temperaturas iniciais T_{10} e T_{20} são colocadas em contato térmico. Qual é o equilíbrio térmico do par?

$$ln\left(\frac{T}{T_o}\right) = -ln\left(\frac{T}{T_o}\right)$$

$$T^2 = T_{10}T_{20}$$

$$T = \sqrt{T_{10}T_{20}}$$

4.4-6) Temos um série de $N+1$ barris de água com temperaturas $(T_o, T_1, T_s, \ldots, T_n)$ com $(T_n > T_{n-1})$. Um pequeno corpo com capacidade calorífica c (volume constante)

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_{i+1}} \frac{c}{T} dT$$

$$\Delta S_T = \sum_{i=0}^{n-1} \int_{T_i}^{T_{i+1}} \frac{c}{T} dT$$

$$\Delta S = ln\left(\frac{T_{i+1}}{T_i}\right) c$$

logo

$$\Delta S_T = \sum_{i=0}^{n-1} Cln\left(\frac{T_{i+1}}{T_i}\right)$$

$$\Delta S_T = c\sum_{1=0}^{n-1} ln\left[\left(\frac{T_n}{T_o}\right)^{1/n}\right] = \frac{c}{n} ln\left(\frac{T_n}{T_o}\right) = cln\left(\frac{T_n}{T_o}\right)$$

4.5-1) Um mol de um gás monoatômico esta contido em um cilindro de volume $10^{-3}m^3$ a temperatura $400K$. O gás é levado para um estado final de volume $2.10^{-3}m^3$ e temperatura $400K$. Um reservatório térmico tem temperatura $300K$. Qual é o trabalho máximo entregue pela fonte.
O sistema principal

$$\Delta U_1 = \frac{3}{2} R(T_f - T_o) = 0$$

$$\Delta S_1 = Rln\left(\frac{V_f}{V_o}\right) = Rln2$$

como para o reservatório de calor

$$\Delta S = \frac{Q_{Res}}{T_{Ris}} = -\Delta S_1$$

logo o trabalho máximo é

$$W_{RWS} = \Delta S_1 T_{RES} - \Delta U = (Rln2) \times 300 = 300Rln2$$

4.5-2) O gás ideal é primeiramente expandido adiabaticamente (e isotropicamente) até sua temperatura cair para $300K$ o gás faz trabalho na RWS, nesta expansão. O gás é então expandido enquanto em contato térmico com o reservatório. E finalmente o gás é expandido adiabaticamente até atingir os valores finais

4.5-9) Dois corpos idênticos tem iguais e constantes capacidades térmicas ($c_1 = c_2 = c$). Uma RWS está disponível. A temperatura dos dois corpos e T_{10} e T_{20}

a) Qual é o trabalho máximo deixando os corpos em equilíbrio térmico o trabalho máximo acontece quando

$$dS_{tot} = dS_1 + dS_2 = 0$$

$$dS_{tot} = \frac{c(T_1)}{T_1} dT_1 + \frac{c(T_2)}{T_2} dT_2 = 0$$

$$\int_{T_{10}}^{T_f} \frac{c}{T_1} dT_1 = -\int_{T_{20}}^{T_f} \frac{c}{T_2} dT_2$$

$$ln\left(\frac{T_f}{T_{10}}\right) = \left(\frac{T_{20}}{T_f}\right)$$

$$T_f = \sqrt{T_{10}T_{20}} = 46^o$$

a conservação da energia nós dá

$$\int dW_{RWS} = -\int dU_1 - \int dU_2 = -\int_{T_{10}}^{T_f} cdT_1 - c\int_{T_{20}}^{T_f} cdT_2$$

$$w_{RWS} = -c\left[\sqrt{T_{10}T_{20}} - T_{10} + \sqrt{T_{10}T_{20}} - T_{20}\right] = -c\left[\sqrt{T_{10}} - \sqrt{T_{20}}\right]^2$$

a temperatura de equilíbrio máximo acontece quando o sistema não troca energia com o exterior

$$\int_{T_{10}}^{T_f} cdT_1 = -\int_{T_{10}}^{T_f} cdT_2 = (T_f - T_{10}) = -(T_f - T_{20})$$

$$T_f = \frac{T_{10} + T_{20}}{2} = 50^o$$

4.5-10) Dois corpos idênticos tem capacidades calorifícas de

$$c(T) = \frac{a}{T}$$

as temperaturas iniciais são T_{10} e T_{20} ($T_{20} > T_{10}$). Os dois corpos devem ser levados ao equilíbrio entregando o máximo de trabalho a um RWS. Qual é a temperatura final e o trabalho realizado?
Para obtermos trabalho máximo temos que

$$\Delta S_{tot} = 0$$

como RWS é cercada por paredes adiabáticas então a variação na entropia é devido aos corpos

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

$$\Delta S_1 = -\Delta S_2$$

$$\int_{T_{10}}^{T_f} \frac{c(T_1)dT_1}{T_1} = -\int_{T_{20}}^{T_f} \frac{c(T_2)dT_2}{T_2}$$

$$\left(\frac{a}{T_{10}}\right) - \left(\frac{a}{T_f}\right) = \left(\frac{a}{T_f}\right) - \left(\frac{a}{T_{20}}\right)$$

$$T_f = 2\left[\frac{1}{T_{10}} + \frac{1}{T_20}\right]^{-1}$$

o trabalho entregue a RWS é igual a

$$w_{RWS} = -\int_{T_{20}}^{T_f} \frac{a}{T_2} dT_2 - \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{a}{T_1} dT_1$$

$$W_{RWS} = a\left[ln\left(\frac{T_{20}}{T_f}\right) + ln\left(\frac{T_{10}}{T_f}\right)\right]$$

$$W_{RWS} = a\left[ln\left(\frac{T_{10}T_{20}}{4}\right)\left(\frac{1}{T_{10}} + \frac{1}{T_{20}}\right)^2\right] T_{20} = 2T_{10}$$

$$W = aln\left[2\frac{T_{10}^2}{4}\left(\frac{1}{T_{10}} + \frac{1}{2T_{10}}\right)^2\right]$$

$$W = aln\left[\frac{1}{2}\left(\frac{3}{2}\right)\right] = aln\left(\frac{9}{8}\right)$$

4.6-1) Uma temperatura de $0.0001K$ é acessível em laboratório. Se o preço da energia é $15c/KW$. Qual será o custo para a extração de um watt-hora de calor de um sistema há $0.001K$? O reservatório quente e a atmosfera a $300K$

$$(dQ_h + dW_h) + dQ_c + dW_{RWS} = 0$$

$$dQ_h + dQ_c + dW_{RWS} = 0$$

$$dW_{RWS} = \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right)(-dQ_h)$$

$$\frac{dQ_c}{dW_{RWS}} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

$$\frac{dQ_c}{\left(\frac{T_c}{T_h - T_c}\right)} = dW_{RWS} = 300KW$$

o custo é 45$

4.6-5) Um corpo tem uma equação de estado

$$U = cNT$$

com $Nc = 10J/K$. Quanto de trabalho precisamos para esfriar este corpo da temperatura ambiente $300K$ para $0.5K$ usando a atmosfera como (recipiente quente).
usando o princípio do trabalho máximo

$$(dQ_h + dW_h) + dQ_c + dW_{RWS} = 0$$

mas $dQ_c = 10dT (dW_c = 0)$
também temos que $dW_h = 0$
A relação entre trabalho fornecido e calor retirado é dado pelo coeficiente de geladeira

$$dQ_c = \frac{T_c}{T_h - T_c} dW_{RWS}$$

$$W = 10 \int_{T_h}^{0.5} \frac{T_h - T_c}{T_c} dT_c$$

$$W = 10 \left[T_h (ln 0.5 - ln T_h) - (0.5 - T_h) \right]$$

$$W = 16.2$$

4.7-1) Calcule o trabalho e calor em cada etapa do ciclo de Carnot para um sistema auxiliar constituido de $1mol$ de fluido de Van Der Waals.
As equações de estado para o fluido de Van Der Waals

$$U = cRT - \frac{a}{V}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{V - b} - \frac{acR}{uv^2 + av}$$

a equação fundamental

$$S = NRln \left[(V - b)(cRT)^c \right] + NS_o$$

a primeira etapa do ciclo de Carnot envolve uma expansão isotérmica de V_a até V_b. Como a fonte quente é conservada em reservatório podemos escrever o calor como:

$$Q_{AB} = T_h (S_a - S_B) = Rln \left[\frac{(V_B - b)}{(V_A - b)} \right]$$

$$W = \frac{a}{V_A} - \frac{a}{V_b} + lnT\left[\frac{(V_B - b)}{(V_A - b)}\right]$$

usando

$$W = \Delta U - Q$$

Na segunda etapa temos uma expansão adiabática que leva o fluido a temperatura T_c. Como $\Delta Q = T\Delta S = 0$ e usando a equação fundamental obtemos

$$(V_B - b)(cRT_h)^c = (V_c - b)(cRT_c)^c$$

$$V_c = (V_B - b)\left(\frac{T_h}{T_c}\right)^c + b$$

logo $Q_{AC} = 0$

$$W_{BC} = \Delta U = cR(T_c - T_h) - \frac{a}{V_c} + \frac{a}{V_B}$$

a energia do gás ideal é dado por

$$U = \frac{3}{2}RT$$

já a energia da faixa elástica

$$U = cL_oT$$

como a energia deve ser mantida, então

$$\frac{3}{2}RT_G + cL_oT_B = \frac{3}{2}RT_G^{'} + cL_oT_{B^{'}}$$

$$T_{B^{'}} = \frac{3}{2cL_o}R(T_g - T_{G^{'}} + T_B$$

agora vamos impor que a variação de entropia seja positiva, a entropia total é

$$S = S^{(1)} + S^{(2)}$$

$$S^{(1)} = S_o + cL_oln\frac{cL_oT}{U_o} - \frac{b}{2(L_1 - L_o)}(L - L_o)^2$$

$$S^{(2)} = S_o^{`} + \frac{3}{2}Rln\left(\frac{3}{2}\frac{RT}{U_o}\right) + Rln\left(\frac{v}{v_o}\right)$$

logo a variação de entropia total é

$$\Delta S = cL_o ln\frac{T_{B^{`}}}{T_B} - \frac{b}{2(L_1 - L_o)}\left[(L - L_o)^2 - (L_B - L_o)^2\right] + \frac{3}{2}Rln\left(\frac{T_{G^{`}}}{T_G}\right) \geq 0$$

fazendo $L^{`} = L - L_o$ $L = L_B - L_o$

$$L_o ln\left(\frac{3R}{2cL_o}\frac{(T_G - T_{G^{`}})}{T_B} + 1\right) - \frac{b}{2(L_1 - L_o)}\left[L^{`2} - L^2\right] + \frac{3}{2}Rln\left(\frac{T_{G^{`}}}{T_G}\right) \geq 0$$

$$(L^2 - L^{`2}) \geq \frac{-2cL_o(L_1 - L_o)}{b} ln\left(\frac{3}{2c}\frac{R}{L_o}\frac{(T_G - T_{G^{`}})}{T_B} + 1\right)$$

$$\frac{-3R(L_1 - L_o)}{b} ln\left(\frac{T_{G^{`}}}{T_G}\right)$$

Solução capítulo 5

5.1-2)Um pistão adiabático, impermeável e fixo separa um cilindro de duas camara de volume $V_o/4$ e $3V_o/4$. Cada camera contem $1mol$ de gás ideal monoatômico. As temperaturas são T_s e T_l, os indices S e L se referem a camaras pequenas e grandes.
As equações de estado do gás ideal são

$$PV = NRT$$

$$U = \frac{3}{2}NRT$$

a) O pistão é móvel e o troca de calor é permitida, nessa condição a energia é conservada

$$U = U^{(1)} + U^{(2)} = \frac{3}{2}R\left(T_s + T_l\right) = \frac{3}{2}R(2T_f)$$

o princípio de máxima entropia

$$dS = \left(\frac{1}{T_{1f}} - \frac{1}{T_{2f}}\right)dU_1 + \left(\frac{P_{1f}}{T_{1f}} - \frac{P_{2f}}{T_{2f}}\right)dV_1$$

requer que $U_o = U_f$

$$T_f = \frac{T_s + T_l}{2}$$

e que $P_{1f} = P_{2f}$

$$\frac{NRT}{V_{1f}} = \frac{NRT}{V_{2f}}$$

$$V_{1f} = V_{2f}$$

logo como

$$V_{1f} + V_{2f} = V_o$$

$$V_{1f} = V_{2f} = \frac{V_o}{2}$$

b) o estado que obtemos em a) tem uma entropia S. Queremos mover o pistão de modo a manter a entropia constante. Como queremos manter a entropia constante. Impomos que

$$dS = 0$$

onde S é dado por

$$S = S_o + cRln\left(\frac{U^{(1)}U^{(2)}}{U_o^{(1)}U_o^{(2)}}\right) + Rln\left(\frac{V^{(1)}V^{(2)}}{V_o^{(1)}V_o^{(2)}}\right)$$

calculando a diferencial dS

$$dS = \frac{cRdU^{(1)}}{U^{(1)}} + \frac{cRdU^{(2)}}{U^{(2)}} + R\left(\frac{1}{V^{(1)}} - \frac{1}{V^{(2)}}\right)dV^{(1)} = 0$$

$$dS = 0$$

$$U_{1f} + U_{2f} + U_o$$

logo

$$\frac{cdU^{(1)}}{U^{(1)}} + \frac{cdU^{(2)}}{U^{(2)}} = \left(\frac{1}{V^{(2)}} - \frac{1}{V^{(1)}}\right) dV^{(1)}$$

5.2-1) Achar a equação da parabóla $y = x^2/10$ na representação geométrica de linhas.

$$\psi = \psi(p)$$

$$\psi = y - p.x$$

$$p = \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{x}{5}$$

$$x = 5p$$

$$\psi = \frac{x^2}{10} - \frac{x}{5}.x = -\frac{x^2}{10} = -\frac{5}{2}p^2$$

5.2-2) Seja $y = Ae^{Bx}$
a) Achar $\psi(P)$

$$\psi = y - p.x$$

$$p = \frac{\partial y}{\partial x} = A.Be^{Bx}$$

$$\psi = Ae^{Bx} - A.Be^{Bx}.x$$

$$\psi = \frac{p}{B} - P.x$$

$$\frac{P}{AB} = e^{Bx}$$

$$x = \frac{1}{B} \ln \frac{P}{AB}$$

$$\psi = \frac{p}{B} - \frac{p}{B}\ln\frac{p}{AB} = \frac{p}{B}\left(1 - \ln\frac{p}{AB}\right)$$

b) Achar a inversa de ψ

$$y = \psi + p.x$$

$$x = \frac{\partial\psi}{\partial p} = \frac{1}{B}\left(1 - \ln\frac{p}{AB}\right) - \frac{p}{B}\frac{1}{p} = -\frac{1}{B}\ln\frac{p}{AB}$$

$$p = ABe^{Bx}$$

$$y = \frac{p}{B}\left(1 - \ln\frac{p}{AB}\right) + p.x$$

$$y = \frac{A.Be^{Bx}}{B}(-1 - Bx) + A.Be^{Bx}.x$$

$$y = Ae^{Bx} - ABe^{Bx}.x + ABe^{Bx}.x$$

$$y = Ae^{Bx}$$

5.3-1) Ache a equação fundamental do gás monoatómico nas representações de:

a) Helmholtz:

$$SNS_o + NR\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{(c+1)}\right]$$

isolando U

$$e^s = e^{NS_0}\left(\frac{U}{U_0}\right)^{cNR}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{NR}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{(c+1)NR}$$

$$e^{s-NS_0} = \left(\frac{U}{U_0}\right)^{cNR}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{NR}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{(c+1)NR}$$

$$U = U_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/c} \left(\frac{N}{N_0}\right)^{(c+1)/c} e^{\frac{S-NS_0}{cNR}}$$

$$-\frac{1}{c}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/c-1} . \frac{1}{V_0}$$

$$F = U - T.S$$

$$S = NS_0 + NR \ln \left[\left(\frac{cNRT}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)} \right]$$

$$F = U - T.S$$

$$F = U_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/C} \left(\frac{N}{N_0}\right)^{c+1/C} \left(\frac{cNRT}{U_0}\right) \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/C} \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)/C} - NS_0T - NRT \ln \left[\left(\frac{cNRT}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right)$$

$$F = cNRT - NS_0T - NRT \ln \left[\left(\frac{cNRT}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)} \right]$$

b) Na representação de entalpia

$$-P = \frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{U_0}{cV_0} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-(c+1)/c} \left(\frac{N}{N_0}\right)^{(c+1)/c} e^{\frac{S-NS_0}{cNR}}$$

$$-P = -\frac{U}{cV}$$

$$V = \frac{U}{Pc}$$

$$P = \frac{U_o}{c} \frac{V_o^{1/c}}{V^{1/c+1}} \left(\frac{N}{N_0}\right)^{(c+1)/c} e^{\frac{S-NS_0}{cNR}}$$

$$V = \frac{N}{N_0} V_0^{1/c+1} \left(\frac{U_0}{c}\right)^{c/c+1} e^{\frac{S-NS_0}{NR(c+1)}}$$

Solução Capítulo 6

6.2-1) Calcule a pressão em cada lado do pistão interno do exemplo 1.

A pressão de um gás ideal é

$$PV = \frac{NRT}{V}$$

o trabalho entregue é igual a:

$$dw_{RWS} = P^{(1)}dV^{(1)} + P^{(2)}dV^{(2)}$$

integrando

$$w_{RWS} = NRT \int_{10}^{6} \frac{dV^{(1)}}{V^{(1)}} + NRT \int_{1}^{5} \frac{dV^{(2)}}{V^{(2)}}$$

$$w_{RWS} = NRT \left[\ln \frac{6}{10} + \ln \frac{5}{1} \right] = NRT \ln 3$$

A.R.S.